

Title	デュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発及びナノスケール電気特性評価への応用( Dissertation_全文 )
Author(s)	常見, 英加
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2011-03-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k16093">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.k16093</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

# デュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発及び ナノスケール電気特性評価への応用

2011 年

常見 英加



# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	電子デバイスの発展	1
1.1.2	次世代エレクトロニクスの動向	2
1.1.3	ナノスケールの計測技術	3
1.2	走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の原理	7
1.2.1	走査型トンネル顕微鏡 (STM)	7
1.2.2	原子間力顕微鏡 (AFM)	8
1.2.3	ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (KFM)	13
1.2.4	その他の測定モード	15
1.2.5	探針の変位検出	16
1.3	マルチプローブ (MP) SPM の必要性	17
1.4	MP-SPM の開発事例との関連研究	19
1.4.1	MP-STM の開発事例	19
1.4.2	MP-AFM の開発事例	20
1.4.3	MP-SPM の関連研究	23
1.5	研究目的	24
1.6	本論文の構成	25
第 2 章	デュアルプローブ (DP) AFM の要素技術	27
2.1	探針変位検出系の原理と特徴	27
2.1.1	PZT 薄膜カンチレバー	28
2.1.2	piezo抵抗カンチレバー	31
2.1.3	チューニングフォーク	32
2.1.4	光干渉法	34
2.1.5	光てこ法	35
2.1.6	斜入射光てこ法	37
2.1.7	本節のまとめ	39
2.2	試料・プローブ駆動機構	40
2.2.1	精密位置決め技術の概要	40
2.2.2	圧電アクチュエータの特徴	41

2.2.3	DP-AFM における各駆動機構の用途	45
2.2.4	試料微動機構として チューブスキャナの原理と特徴	45
2.2.5	プローブ粗動機構として 慣性駆動スライダの原理と特徴	49
2.3	制御系・コントローラの構成	50
2.3.1	AM/FM 検出器とフィードバック回路	51
2.3.2	SPM コントローラとオートアプローチシステム	58
2.4	本章のまとめ	60
<b>第 3 章</b>	<b>斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの開発</b>	<b>62</b>
3.1	探針変位検出系	62
3.1.1	光学系の構成	62
3.1.2	レーザー駆動回路と検出回路の構成	64
3.1.3	探針変位検出系の評価	66
3.2	試料・プローブ駆動系	66
3.2.1	プローブホルダの構造	66
3.2.2	プローブ駆動機構の構成	68
3.2.3	試料スキャナの駆動量評価	71
3.3	周波数変調検出器の評価	71
3.4	DP-AFM の基本動作評価	72
3.4.1	2 プローブ同時 AFM 観察	72
3.4.2	ジアセチレン分子列の高分解能観察	74
3.5	プローブ駆動クロストーク補正法の開発	77
3.5.1	変位検出における問題点	77
3.5.2	感度比の実測	77
3.5.3	信号補正方法の考案	79
3.5.4	信号補正の実践	82
3.6	斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの課題	82
3.7	本章のまとめ	85
<b>第 4 章</b>	<b>縦入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの開発</b>	<b>86</b>
4.1	システムの構成	86
4.2	変位検出系の構成と評価	91
4.2.1	光学系の構成	91
4.2.2	探針変位検出系の評価	93
4.3	試料・プローブ駆動系の構成と評価	95
4.3.1	試料粗動機構として モーター駆動ステージの仕様	96
4.3.2	プローブ微動機構として 各種スキャナの比較検討	96
4.3.3	試料スキャナの駆動量評価	101

4.3.4	プローブ粗動機構の駆動量評価	101
4.3.5	高圧アンプのノイズ評価	103
4.4	多環境動作	106
4.4.1	大気中での AFM 動作	106
4.4.2	真空下での AFM 動作	108
4.4.3	液中での AFM 動作	110
4.4.4	カンチレバー振動の相互干渉評価	110
4.5	ドリフト評価	114
4.6	本章のまとめ	119
<b>第 5 章</b>	<b>DP-AFM による電気計測</b>	<b>120</b>
5.1	ペンタセンの電界効果トランジスタ特性測定	120
5.1.1	研究背景	120
5.1.2	測定方法	122
5.1.3	結果および考察	122
5.2	ポリジアセチレン単結晶への局所電荷注入及び 拡散電荷マッピング	135
5.2.1	研究背景	135
5.2.2	実験方法	136
5.2.3	結果および考察	137
5.3	Au ナノロッドの抵抗計測	143
5.3.1	研究背景	143
5.3.2	測定試料と測定方法	143
5.3.3	結果および考察	146
5.4	本章のまとめ	149
<b>第 6 章</b>	<b>結論</b>	<b>150</b>
6.1	総括	150
6.2	今後の課題と展開	152
<b>付 録 A</b>	<b>自己検出プローブの DP-AFM 動作</b>	<b>157</b>
A.1	PZT 薄膜カンチレバー	157
A.2	piezo抵抗カンチレバー	157
<b>付 録 B</b>	<b>DP-AFM によるマニピュレーションと観察</b>	<b>163</b>
<b>研 究 業 績</b>		<b>180</b>
<b>謝 辞</b>		<b>185</b>

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 電子デバイスの発展

20 世紀終わりから 21 世紀初めにかけての電子デバイスの小型化と性能向上によって、パーソナル・コンピュータ (Personal Computer: PC) や電話は爆発的に普及し 1 家に 1 台の時代から 1 人 1 台のモバイル時代へと移り変わった。時を同じくした通信ネットワークの発展とあいまって、あらゆる情報は、それらの電子機器を通じ、いつでもどこでも受け取れ、発信できる。いまや文字、音、画像、映像の記録、発信から、テレビ、新聞、ラジオ、書籍の役割までを担う電子機器は、人々の生活には無くてはならないものとなっている。さらに PC や通信機器に止まらず、近年では洗濯機、冷蔵庫などいわゆる白物家電や自動車といった製品も、コンピュータ制御によって機能し、電子機器化が進んでいる。電気自動車やロボットの開発、実用化が迫ることから考えても、電子機器、電子デバイス技術は今後ますます発展し、生活へ浸透していくことが間違いない。

これまでの電子デバイスの発展はシリコン (Si) の微細加工技術に支えられる面が大きい。1974 年に Dennard らによって提案された、スケーリング則 (scaling law) [1] は、その後の半導体デバイスの高性能化の指針として微細化の道を明示した。スケーリング則は、トランジスタ構造内の電界を一定にしたまま寸法を縮小することによる、トランジスタ機能の向上を示したものである。デバイス寸法と電源電圧を  $1/k$  倍、不純物密度を  $k$  倍にすると、例えばスイッチング速度は  $1/k$  倍、消費電力は  $1/k^2$  倍となり、集積度は  $k^2$  倍となることが導かれる。すなわち、素子の微細化によって速度、消費電力、集積度のいずれも性能が向上する。その後、トランジスタの集積度が 18 カ月で 2 倍に倍増するという「Moore の法則」に沿うように微細化、集積化が進み、Intel 社では 2010 年現在、32 nm プロセス・テクノロジーを実用化している [2]。

このようにめざましい勢いで進んできた微細化であるが、電子デバイスの「ウェアラブル (wearable): 身につけられる」、「ユビキタス (ubiquitous): いたるところに存在する」の実現へ向けて、高性能、高速、軽量化へ社会の要求はとどまるところを知らない。さらに近年では環境との両立、持続可能な社会へ対応する技術への寄与も求められている。しかし一方では、その微細化限界が予想されて久しい。デバイスサイズがナノスケールに至る中での問題として、ゲート酸化膜が薄くなることによる「トン

ネリング」、トランジスタひとつ当たりの不純物密度のばらつきによる「性能の不均一」、配線抵抗による「発熱」などが挙げられる。

このような中、今後の技術開発の指針として次の3つの概念が掲げられ、次世代エレクトロニクスの探究が進んでいる。「More Moore: スケーリング則を踏襲したさらなる集積化」、「More than Moore: MOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor)に限らない、機能の多様化による電子デバイスの進化」、「Beyond Moore: 新しいデバイス概念の探究」である。

### 1.1.2 次世代エレクトロニクスの動向

これまでのSiデバイス技術に続く次世代エレクトロニクスとしてナノエレクトロニクス(nanoelectronics)と有機薄膜エレクトロニクスが注目されている。ここでは、それぞれの動向を述べる。

#### ナノエレクトロニクス

ナノエレクトロニクスは、広くナノスケールを対象にした科学・技術であるナノサイエンス(nanoscience)やナノテクノロジー(nanotechnology)のひとつである。ナノテクノロジーの歴史は1959年のFeynmanによる講演“*There’s Plenty of Room at the Bottom*”[3]が始まりといわれている。そこでは、単なる微細化を目指すにとどまらず、その微小な構造に由来する量子的・低次元的な効果をも利用対象ととらえることが述べられた。これまでSiのバルクからトップダウンのプロセスでデバイスを作り込んでいたのに対して、究極的には単一の原子・分子をボトムアップ的に組み上げることでナノスケールのデバイスを構成するという構想もある。

現在のナノテクノロジー、ナノサイエンスの分野には、ナノスケールの構造、現象を対象とした科学が広く属する。電子デバイス、材料、化学、バイオ、エネルギー、医薬などテーマは多岐にわたっており、電子デバイスの開発を目指す「ナノエレクトロニクス」、ナノテクノロジーを生命科学研究へ応用した「ナノバイオロジー(nanobiology)」、ナノ構造と光の関係を究明、応用する「ナノフォトニクス(nanophotonics)」といった言葉も生まれている。化学、物理、電気といった、多方面からのアプローチがなされる点が特徴であり、これまでの学問分類をまたいだ融合的な知識や、視点、研究体制が必要となっている。

ナノエレクトロニクスの中でも特に、分子エレクトロニクス(molecular scale electronics)では、単一分子に分子スイッチ、分子メモリ、分子ダイオードなど素子機能を担わせ、分子を最小の素子単位として扱うことを目的とする。またそれらを接続する配線として、分子配線やナノワイヤー(nanowire)も研究対象となる。

1個の分子へ機能を付加するアイデアは、1974年のAviramらによる分子整流器[4]を始まりとする。分子の電子受容性部と電子供与性部をバリア部分を介して連結させ

たもので、ダイオードのような整流作用を理論的に示した。一方、実験的に機能が証明された最初の単一分子デバイスは、Osa らによる分子フォトダイオードである [5]。基板表面に単一分子からなるダイオードを形成し、光電変換特性が確認された。このような単一分子デバイスでは、分子単位で素子を設計することで、寸法や、機能が一義的に決定されるため素子ばらつきが無いのが特徴である。

その後も様々な分子が配線、スイッチ、整流器、メモリなどとして研究されてきた [6]。近年の例としてはフラーレン ( $C_{60}$ ) を 1 個単位で重合、非重合させる技術が報告され [7]、メモリ密度にして  $190 \text{ Tbit/in}^2$  が実証されるなど、進展もあるが、単一分子によるデバイスの実用化には、「分子一個の抵抗計測」、「発光素子、ダイオードなど二端子単一分子デバイス機能の実証」、「トランジスタのような三端子デバイスの特性実証」そして「集積化技術の確立」という 4 つのマイルストーンをクリアしなければならず [8]、今後さらに長期的な研究が必要である。

## 有機薄膜エレクトロニクス

エレクトロニクスにおいて有機材料は元来、絶縁材料としての利用が一般的であったが、有機薄膜エレクトロニクスではナノスケールの有機薄膜を電気活性部への利用することを目的とする。有機材料を利用する利点としては「合成による多様な材料開発」「ウェットプロセス」「自己集積化」「生体適合性」「フレキシブル」「軽量」が挙げられる。

現在、有機薄膜デバイスの中で最も実用化が進んでいるのが有機 EL (Organic Electroluminescence) である。1960 年代に有機物が電流注入によって発光することが確かめられ [9]、Tang らによりデバイス構造が改良されて以降 [10]、効率向上が進み、パイオニアが世界で初めてディスプレイとして製品化した [8]。2007 年にはソニーが 11 インチ薄型テレビとして実用化、事業化し話題となった。

駆動回路、電源部も含めたフレキシブルデバイスの実用化へ向けて、有機トランジスタ (Organic Field Effect Transistors: OFET) の性能、安定性向上が目下の課題である。ターゲットとされる有機薄膜は、Si など単結晶材料とは異なり、多数の結晶境界やグレイン (grain) 境界を含むことが多く、現象を複雑にしている。材料の詳細な構造、特性分析、異種材料との界面現象やデバイス動作原理の解明が依然として求められる。

### 1.1.3 ナノスケールの計測技術

次世代エレクトロニクスやナノサイエンスの進展のためには、ナノスケールの計測技術の発展が必要不可欠である。これらの分野では無機材料に限らず、有機材料、生体材料にまでも対象とし、また、それぞれの材料を安定、清浄状態に維持するため、測定環境は真空、大気、ガス雰囲気、そしてときに液中までも想定しなければならない。さらに、物質を構成する原子分子種、化学結合や結晶構造といった化学状態はも



ちろんのこと、微細構造のもつ機能をとらえるために局所的な電位、発光、磁性、力学特性など多様な物性情報を得る必要がある。このように、ナノスケール計測技術は多岐にわたる対象材料、測定環境、対象物性への適応が求められる。

## 分光法による測定技術

これまで物質を構成する原子分子の情報、主に元素の種類や量、化学状態を知るためには、光やX線などの電磁波もしくは電子ビーム、イオンビームをプローブとして対象に照射し、その応答として生じる電磁波、電子、イオンの種類やエネルギーを分析するという方法がよく用いられてきた。表 1.1 中に代表的な手法を示す。原理上、それぞれ検出可能な元素種や対象領域の表面からの深さ、装置規模などに違いがあり、目的により使い分けられる。赤外分光法、ラマン分光法では光が対象試料に入射した際に生じるエネルギー授受のスペクトルを元に、励起した分子の振動や回転を判別し、分子の構造を分析する。X線光電子分光法、オージェ電子分光法、蛍光X線分析法では、それぞれX線や電子ビーム入射時に放出される、固有なエネルギーを持つ電子やX線のスペクトルのピーク位置と強度から、構成元素の種類や量を求める。これらは電磁波や電子のエネルギースペクトルを元に物質の成り立ちを計測する手法である。電子や電磁波は個々の原子により変調されたり放出されたりするが、強度は小さいため、多数の原子分子の集合を対象として、個々の出力を足し合わせ信号強度を増すことにより計測を可能としている。したがって、元素種や構造の周期性、統一性に乏しい小数分子系を計測するためには、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を下回る微細な構造内へプローブを絞り込み、位置決めをして、十分な信号強度を得るという困難を乗り越えなければならない。また、用途が組成や構造の解析に留まるという限界もある。

## 電子顕微鏡

他方、電子ビームを用い局所的な構造を可視化する顕微装置として走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM)、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) がある。

SEMでは試料に電子ビームを照射し、表面から放出される二次電子を主に検出する。その際に電子ビームを2次元に走査し、検出した二次電子の強度をコントラストとして形状像を構成する。分解能はプローブとなる電子ビームの径により決まり、電子銃と加速電極、電磁レンズにより微小な径の電子ビームが作られる。近年では収差補正技術が向上したため、200 kVの加速電圧で0.1 nm以下のビーム径が実現している。現状の市販装置では0.4 nm (加速電圧30 kV)の分解能を保証するものもあり [11]、高分解能な顕微手法として広く普及している。一方で、二次電子強度のコントラストの要因には、表面の凹凸 (エッジで強度が増す)、構成元素、表面電位差などがあり、解釈に注意を要する。特に対象試料に導電性がない場合、電子ビームによって生じる帯

表 1.1: 代表的なナノスケール計測手法

手法	プローブ	検出	得られる情報
赤外分光法 (IR) Infrared Spectroscopy	赤外光	エネルギー吸収	分子振動、回転 化学状態
ラマン分光法 Raman Spectroscopy	レーザー光	ラマン散乱 (非弾性散乱)	分子振動、回転 化学状態
X 線光電子分光法 (XPS) X-ray Photoelectron Spectroscopy	X 線	光電子	元素の種類と量 化学状態
蛍光 X 線分析法 (XRF) X-ray Fluorescence Analysis	X 線	蛍光 X 線	元素の種類と量
オージェ電子分光法 (AES) Auger Electron Spectroscopy	電子ビーム	オージェ電子	元素の種類と量
走査型電子顕微鏡 (SEM) Scanning Electron Microscopy	電子ビーム	二次電子	表面構造
透過型電子顕微鏡 (TEM) Transmission Electron Microscopy	電子ビーム	透過電子	原子配列
プローブ顕微鏡 (SPM) Scanning Probe Microscopy	探針	探針 - 試料間の 相互作用	構造、物性 (電位、 磁性、摩擦など)



電が支配的なコントラスト要因となり、凹凸によるコントラストが得られないという問題がある。対策として試料表面へ金属コートを実施するという方法がとられるが、もちろん最表面の微細構造は埋もれてしまい観察は不可能となる。生体材料に対しては乾燥させ、金属コートを施した上での観察となるため、水分を含んだ本来の状態とは異なる可能性がある。とはいえ、近年の技術革新により、これまで基本的に高真空下で行われていた観察が、低真空下やイオン液体中 [12] でも達成されるなど、ますます応用範囲を広げている。

TEM では対象試料へ電子ビームを照射し、透過電子を結像させる。透過波を結像させる像観察モード（明視野像）、回折波を結像させる回折像モード（暗視野像）、さらに透過波と回折波の干渉コントラストを利用する高分解能観察手法などがあり、原子レベルの構造、欠陥観察に用いられている。2010 年には最も軽い原子である水素原子の観察も達成された [13]。しかしながら TEM で高分解能観察をするためには、電子線が透過できるように試料を非常に薄くする必要があり、多くの場合その厚みは 50 nm 以下とされる。TEM 観察ではこのような薄膜試料の作製技術が非常に重要で、観察の成否を決めるともいえる。

SEM や TEM では、電子ビーム照射時に発生する特性 X 線のエネルギースペクトルから構成元素を同定するエネルギー分散型 X 線分析法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) も併用され、所望の位置での組成分析が可能である。

## 走査型プローブ顕微鏡

SEM や TEM と同様に原子分子分解能を有する顕微手法に走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) がある。ナノスケールに先鋭な探針で対象の表面を走査し、このとき探針の先端と表面との間にはたらく相互作用から、局所的な情報を得る。プローブとして物理的な針を用いる点で、電磁波や電子ビームをプローブとする先述の技術と一線を画し、ナノテクノロジーにおける有力なツールとして独自の発展を遂げてきた。

SPM は 1981 年に Binnig と Rohrer によって発明された走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) に端を発する [14]。STM では鋭い金属探針を試料表面へ接近させ、探針と試料の間に流れるトンネル電流をモニタしながら探針を走査し、表面の形状像を得る。STM によって、表面構造を原子レベルで安定に観察することが可能となった。一方で、この方法では導電性物質でなければ観察ができないという問題点があった。

そこで、1986 年に Binnig、Quate、および Gerber らによって原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) が開発された [15]。AFM では、測定試料と探針の間の相互作用力を検出し、探針を表面に沿って走査することで、表面形状像を取得する。STM と同じく原子スケールの空間分解能を持ち、さらに絶縁性物質であっても観察が可能である。

SPM は動作環境を選ばないことも特徴で、超高真空中、大気中、液中それぞれで高分解能観察が可能であるほか [16]、SEM 中に組み込まれたり、低温環境 [17] で動作したりと、応用範囲が広い。特に、AFM は SEM 等の様に電子ビームによるダメージを受与えることなく、液中環境で生きたままの細胞などを対象とする測定も可能であるため、近年バイオ応用も盛んである [18–20]。SPM は探針を制御しながら機械的に走査する必要があり、一般的に 1 つの像を得るのに分単位の時間を要する点が課題であるが、近年ではビデオレートで観察可能な装置の開発も進んでいる [21]。さらに、AFM の形状観察に限らない応用として、多様な物性マッピングや探針先端を用いた微細加工がある。探針と試料間に生じる静電気力、磁気力、力学応答などを選択的に検出することで、表面の電位や磁性、摩擦、圧電性などの物性情報を取得し、分布像を構成できる [22–25]。加工手法としてはナノリソグラフィ [26]、分子の配向制御 [27]、原子分子操作 [28, 29] などが実現されてきた。そのほかにも、導電性探針を微細な電極として電流計測を行ったり [30]、電界 [31] や機械歪み [32] などの局所入力/刺激印加手法とするなど、活躍の可能性は尽きない。詳細な原理は次節で述べるが、SPM、特に AFM は環境や対象の自由度や、応用の広さから、ナノの世界へのアプローチツールとして、時に計測という目的の枠を越えて自在に活用されている。

## 1.2 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の原理

本節では、代表的な SPM 技術として STM、AFM の原理を詳述する。さらに、応用手法として開発された表面電位、磁気力、摩擦力などのマッピング手法について説明し、最後に AFM の重要な要素技術である探針の変位検出法について簡単に述べる。

### 1.2.1 走査型トンネル顕微鏡 (STM)

STM はトンネル電流を検出して導電性試料の形状や電子状態をマッピングする技術である。導電性をもつ探針と試料との間にバイアス電圧  $V_T$  を印加し接近させると、探針 - 試料間に流れるトンネル電流  $I_T$  は式 (1.1) のように探針 - 試料間の距離  $z$  の指数関数となる。

$$I_T \propto V_T \rho_s(E_F) \exp(-A\phi^{1/2}z) \quad (1.1)$$

ここで、 $\rho_s(E_F)$  は試料のフェルミ端の状態密度、 $\phi$  は探針と試料の真空ギャップのポテンシャル障壁高さ、 $A$  は  $1.025 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$  の定数である [33, 34]。典型値として  $\phi = 5 \text{ eV}$  を代入すれば、 $z$  が  $1 \text{ \AA}$  変化することで  $I_T$  は 1 桁の大きな変化を生じることが分かる。このように  $I_T$  の非常に高感度な  $z$  依存性のため、STM で検出されるトンネル電流においては、試料と探針における最近接原子間に流れる電流が支配的であり、STM の非常に高い垂直、水平分解能の一因となっている。ある固定電位  $V_T$  において、 $I_T$  を一定、すなわち探針 - 試料間距離を一定に保つよう制御し、試料表面を走査する。この

ときの探針の制御駆動量を画像化することで、原子分解能を有する表面形状像を得られる。STMでは測定対象の電子状態を捉えることができる一方で、トンネル電流の流れない絶縁性の物質は観察が不可能であるという欠点をもつ。

### 1.2.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

AFMはSTMのトンネル電流に代わって探針 - 試料間にはたらく相互作用力を検出して動作する。よってAFMではSTMと異なり、観察対象に導電性を必要としないという利点がある。AFMの探針は図 1.1 の様にカンチレバー (cantilever) と呼ばれる片持ち梁構造の先端に作製されており、探針 - 試料間の相互作用力をカンチレバーのたわみ、もしくはカンチレバーの機械的共振特性の変化として検出する。本論文ではAFMプローブ各部の呼び方を図 1.2 のように定義しておく。片持ち梁部を「カンチレバー」、カンチレバー先端に位置して試料へ接近する部分を「探針 (tip)」、カンチレバーをハンドリング、固定するための部分を「チップ (chip)」、以上を含む全体を「プローブ (probe)」と呼ぶ。

AFMは、探針を常に試料に接触させて走査するコンタクトモード (Contact Mode) [15] と、カンチレバーを機械的共振周波数、もしくはその近傍で振動させて走査するダイナミックモード (Dynamic Mode) とに大別され、後者をDFM (Dynamic Force Microscopy) と称する場合もある。ダイナミックモードはさらに、制御手法によって振幅変調検出方式 (Amplitude Modulation: AM) AFM [35] と周波数変調検出方式 (Frequency Modulation: FM) AFM [36] に分けられる。

AFMの探針と試料表面ではたらく相互作用力を考える。まず孤立状態の2つの中性原子を接近させたとき、原子間の相互作用はLennard-Jones型のポテンシャル

$$U(r) = 4\varepsilon_{\text{LJ}} \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1.2)$$

で表わされる。ここで、 $r$  は原子間距離、 $\varepsilon_{\text{LJ}}$  は凝集エネルギー、 $\sigma$  は平衡状態における原子間距離である。これを、2次元の原子面 (無限面) からなる試料と、先端形状を曲率半径  $R$  の放物面と近似した探針との相互作用に拡張すると、

$$U_{\text{ts}}(z) = \frac{2}{3}\pi^2 R \varepsilon_{\text{LJ}} n^2 \sigma^5 \left\{ \frac{1}{210} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^7 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{z} \right) \right\} \quad (1.3)$$

となる。ただし、 $z$  は探針 - 試料間距離、 $n$  は原子数密度である。式 (1.3) より力  $F_{\text{ts}}$  と探針 - 試料間距離  $z$  の関係は、

$$F_{\text{ts}}(z) = \frac{2}{3}\pi^2 R \varepsilon_{\text{LJ}} n^2 \sigma^4 \left\{ \frac{1}{30} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^8 - \frac{1}{6} \left( \frac{\sigma}{z} \right)^2 \right\} \quad (1.4)$$

と表せる [37, 38]。ここで  $F_{\text{ts}}$  の値は正が斥力、負が引力に対応する。典型値として  $\varepsilon_{\text{LJ}} = 0.01$  eV、 $\sigma = 0.25$  nm、 $n = 5.0 \times 10^{28}$  m<sup>-3</sup>、 $R = 50$  nm を用い、この曲線の概

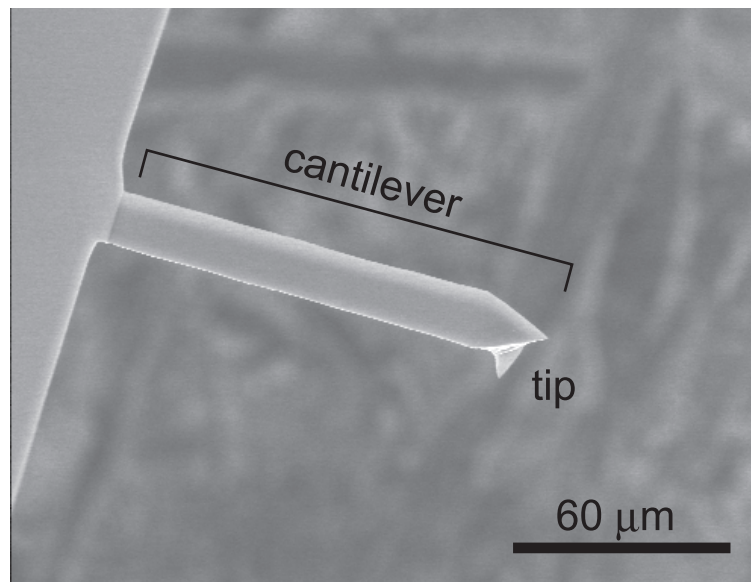


図 1.1: AFM プローブの SEM 像

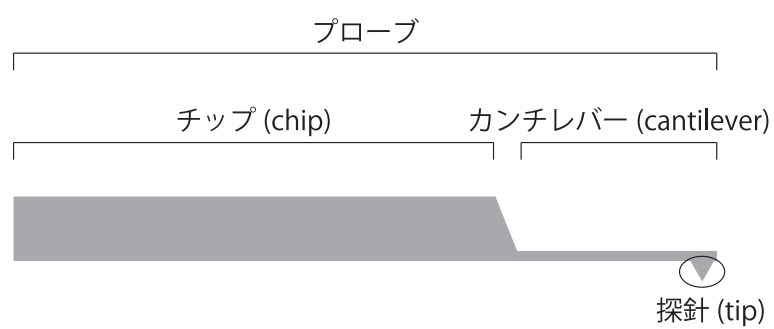


図 1.2: プローブ各部の名称定義

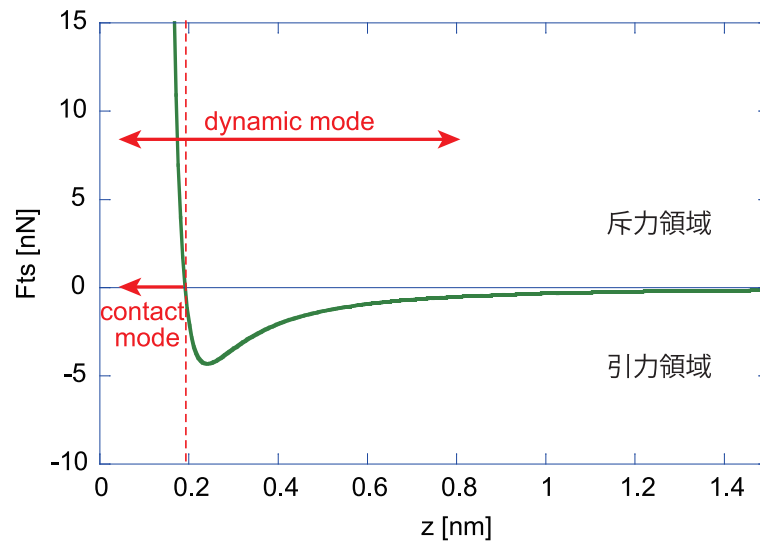


図 1.3: 探針 – 試料間にはたらく相互作用力の距離依存性

形を描いたものが図 1.3 である。コンタクトモードは主に斥力領域で、ダイナミックモードは斥力、引力の両領域で動作する。

### コンタクトモード AFM

コンタクトモード AFM の構成模式図を図 1.4 に示す。コンタクトモードでは、探針を試料に接触させた際に、探針に加わる力を、カンチレバーのたわみ量として検出する。図 1.3 に示したとおり、力は探針と試料間の距離に依存するため、たわみ量を一定に保つよう試料を  $z$  軸方向にフィードバック (feedback) 制御することで、探針と試料間の距離を一定に保つことが出来る。このときの操作信号つまり試料の駆動量を画像化することで表面形状像を得る。力をカンチレバーのたわみ量として検出するにあたり、カンチレバーはそれぞれに固有のばね定数  $k$  をもっており、探針の変位量を  $\Delta z$  とすると、力  $F$  は  $F = k\Delta z$  で表すことができる。ばね定数が小さいほど小さな力の検出、制御が可能である。一般に、コンタクトモードではより小さな接触力で観察を行うために 0.01 N/m オーダーの小さなばね定数のカンチレバーを用い、ダイナミックモードでは試料への吸着力に打ち勝って安定した振動を保つために数十 N/m オーダーの比較的大きなばね定数のカンチレバーを用いる。コンタクトモードでは探針が常に試料に接触したまま走査するため、柔らかい試料が傷ついたり、基板への吸着力の弱い試料が引きずられたりする問題がある。一方で試料の導電性マッピングをする Conductive AFM (CAFM) 測定、摩擦力や粘弾性など力学特性測定を行う場合にはコンタクトモードの使用が欠かせない。

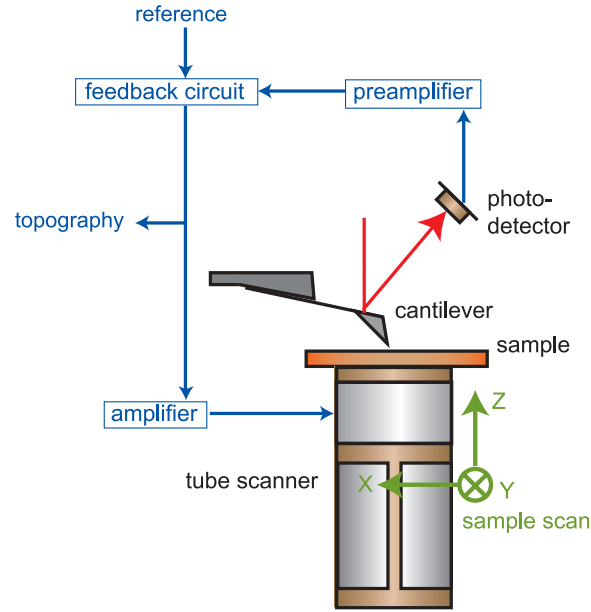


図 1.4: コンタクトモード AFM の構成模式図

### ダイナミックモード AFM

コンタクトモードの、試料へのダメージという問題を克服したものがダイナミックモード AFM である。ダイナミックモードではカンチレバーを機械的共振周波数もしくはその近傍で振動させ、試料に接近した際の相互作用力を振動特性の変化として検知する。

カンチレバーの運動を 1 次元の調和振動として扱うと、その共振周波数  $f_0$  は

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.5)$$

となる。ただし、 $\omega_0$  は角共振周波数、 $m$  はカンチレバーの調和振動子モデルにおける実効的な質量である。この質量系に力  $F$  が加わった場合は、図 1.5 のようなモデルで説明でき、共振周波数  $f'_0$  は

$$f'_0 = \frac{\omega'_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - dF/dz}{m}} \quad (1.6)$$

に変化する。 $dF/dz > 0$  の領域では、共振周波数は負にシフトし、 $dF/dz < 0$  の領域では、共振周波数は正にシフトすることが分かる。

図 1.6 は周波数シフトと AM、FM 検出の関係を示した模式図である。AM-AFM では、カンチレバーを常に一定の周波数および振幅の信号で励振する。その場合、カンチレバーの振動振幅が探針と試料間の相互作用力に依存するため、振幅の変化量を一定



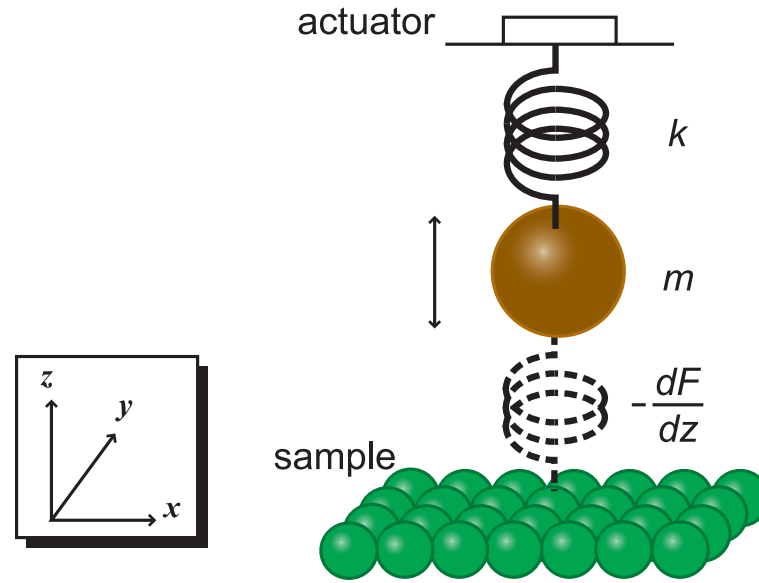


図 1.5: 調和振動子によるカンチレバーの共振モデル

にすることで、探針 - 試料間距離が一定となる。この動作では接触 - 非接触を繰り返すため、間欠接触 (inter-mittent contact) モード、もしくはタッピング (tapping) モードと呼ばれる<sup>(i)</sup>。ダイナミックモード AFM の構成模式図を図 1.7 に示す。探針の変位信号の振幅を、ロックイン (lock-in) アンプまたは RMS-DC(Root Mean Squared value to Direct Current) 変換回路によって検出し、これを一定とするよう探針 - 試料間距離をフィードバック制御して表面形状像を得る。AM-AFM では制御系の構成は比較的簡便ではあるが、検出帯域の上限が  $\omega_0/Q$  で決まるため ( $Q$  はカンチレバーの  $Q$  値) [39]、超高真空下でカンチレバーの  $Q$  値が 10000 程度まで大きくなると応答時間が遅く、実用に耐えないという問題があった。

そこで、 $Q$  値の高い環境での高分解能観察のために FM-AFM が開発された。FM-AFM での検出帯域は  $Q$  値に依存せず、 $\omega_0/2\pi$  を上限として FM 検出器の帯域で決まる [39]。近年では超高真空下に限らず広く高分解観察に用いられている手法である [16]。FM-AFM では、カンチレバーを常にその共振周波数で発振させる。このとき、探針と試料との相互作用力は共振周波数のシフトを引き起こすため、周波数シフト量を一定とすることで、探針 - 試料間距離が一定となる。FM-AFM は主に図 1.3 における引力領域で動作し、ノンコンタクト (non-contact) モードとも呼ばれる。FM-AFM ではカンチレバーは変位信号を正帰還させることによって自励発振させる。そのうえで、カンチレバーの変位信号は PLL(Phase Lock Loop) 回路により発振周波数に比例した DC 電圧に変換され、これを一定とするように探針 - 試料間距離を制御し、表面形状像を得る。ここでさらに、振動振幅が一定になるように AGC (Automatic Gain Control)

<sup>(i)</sup> 「tapping mode」は Veeco 社の登録商標である。

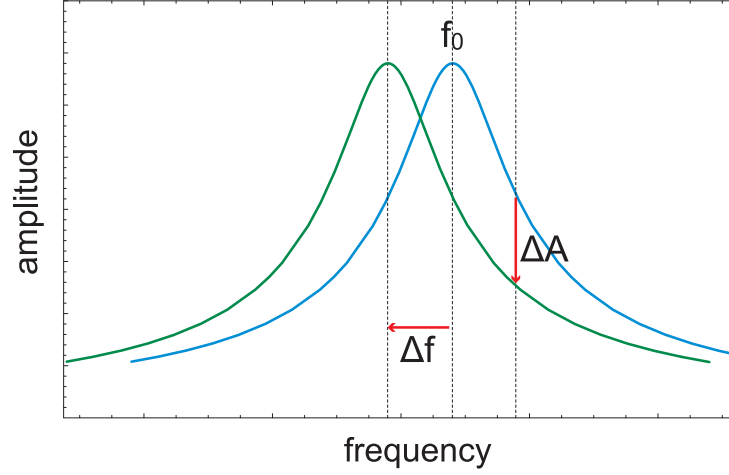


図 1.6: 周波数シフトと AM、FM 検出の関係

回路で励振振幅を制御すれば、探針から試料への振動エネルギーの損失の情報が得られる。この分布像はエネルギー散逸像 (dissipation image) と呼ばれ、原子分子スケールの力学物性研究に応用が試みられている [40]。

### 1.2.3 ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (KFM)

AFM の応用技術の一つに、ケルビンプローブ表面力顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KFM) [22] がある。材料の仕事関数などを調べる手法として従来用いられてきた振動容量法 (ケルビン法) と AFM を組み合わせたもので、試料の局所的な表面電位分布を観察することができる。

KFM 測定 of 構成模式図を図 1.8 に示す。KFM では、導電性を有する探針を用いることで、探針と試料が空間のギャップを介したキャパシタになり、探針に静電気力がはたらく。試料を接地し、探針に  $\omega_m$  で変調した電圧  $V_m = V_{DC} + V_{AC} \cos(\omega_m t)$  を印加すると、生じる静電気力  $F_{ES}$  は静電ポテンシャル  $U_{ES} = C_{ts}(V_m - V_s)^2/2$  の距離微分で求められ、

$$F_{ES} = -\frac{\partial U_{ES}}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_m - V_s)^2 \quad (1.7)$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} \left\{ (V_{DC} - V_s)^2 + 2V_{AC}(V_{DC} - V_s) \cos(\omega_m t) + \frac{V_{AC}^2}{2} \cos(2\omega_m t) + \frac{V_{AC}^2}{2} \right\} \quad (1.8)$$

となる。 $C_{ts}$  と  $V_s$  はそれぞれ探針 - 試料間の容量と試料の表面電位を表す。この式から、 $F_{ES}$  の  $\omega_m$  成分は、

$$(F_{ES})_{\omega_m} \propto \frac{\partial C_{ts}}{\partial z} (V_{DC} - V_s) \cos(\omega_m t) \quad (1.9)$$



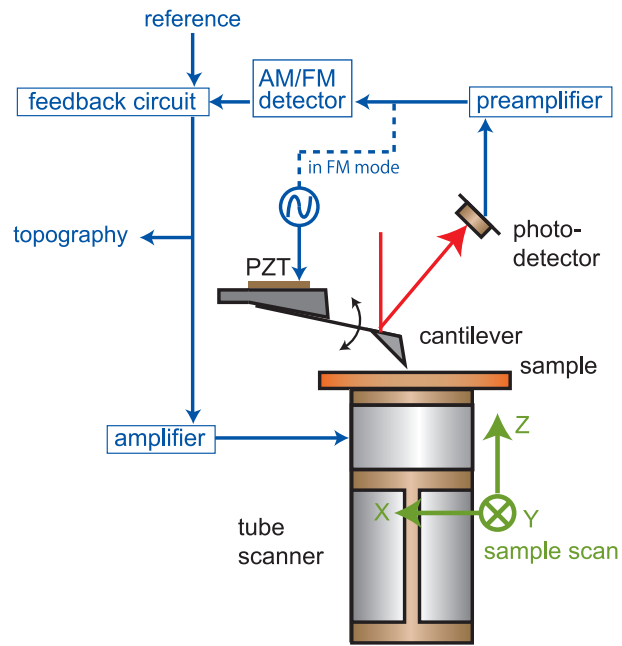


図 1.7: ダイナミックモード AFM の構成模式図

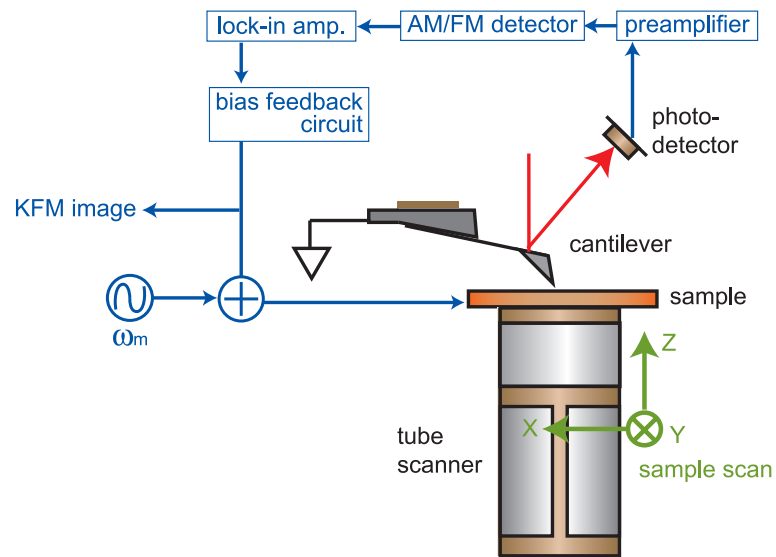


図 1.8: KFM の構成模式図

となる。この静電気力  $(F_{\text{ES}})_{\omega_m}$  により、カンチレバーの共振周波数は  $\omega_m$  で変調される。 $\omega_m$  成分をロックイン検出し、フィードバック制御回路によりこの成分を打ち消すように直流バイアス  $V_{\text{DC}}$  を制御する ( $V_{\text{DC}} = V_{\text{S}}$ )。この  $V_{\text{DC}}$  を 2 次元に画像化することで、表面電位  $V_{\text{S}}$  の分布像を得ることができる。

#### 1.2.4 その他の測定モード

AFM の応用技術は KFM の他にも多く開発されている。代表的な例として、磁気力、摩擦力、圧電応答の分布計測手法の原理と応用を以下に挙げる。

##### 磁気力顕微鏡

磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscopy: MFM) [23] は試料表面の磁気情報を得るものである。通常のプローブの探針を磁性膜でコートし、磁化して用いる。いくつかの動作モードがあるが、市販の装置で行われている一例では、まず 1 度目の走査で表面形状を通常の AFM 観察して記憶する。続けて同じ領域で 2 度目の走査を行うが、このときフィードバック制御を行わず、探針を試料から一定距離遠ざけた状態で、記憶した表面形状に沿って走査する。この 2 度目の走査で探針が受けた力を磁気力として画像化する。応用の一例として、直径 70 nm の Co ナノドットの磁気モーメント方向を判別した報告がある [41]。

##### 摩擦力顕微鏡

コンタクトモードで AFM 探針が試料表面を走査するとき、カンチレバーは探針先端を支点としたねじれを引き起こす。後に述べる光てこ法を用いた変位検出では、ねじれを分離して検出できる。カンチレバーのねじれは、探針と表面の間にはたらく摩擦力に比例するため、試料表面と探針との摩擦力分布を画像化することができる。摩擦力顕微鏡 (Frictional Force Microscopy: FFM) もしくは水平力顕微鏡 (Lateral Force Microscopy: LFM) [24] と呼ばれる。化学修飾や金属コートを施した探針を用いて異なる分子の膜上を摩擦力測定すれば、相互作用力の違いから分子種識別も可能である [42, 43]。

##### 圧電応答顕微鏡

圧電応答顕微鏡 (Piezoelectric Force Microscopy: PFM) [25] は試料の圧電性を測定するものである。PFM ではコンタクトモード AFM 動作で探針 - 試料間に交流バイアスを印加し、この電界によって生じる試料表面の逆圧電振動をロックイン検出することで、試料面に垂直方向の圧電性について情報を得る。印加交流電界と振動との位相

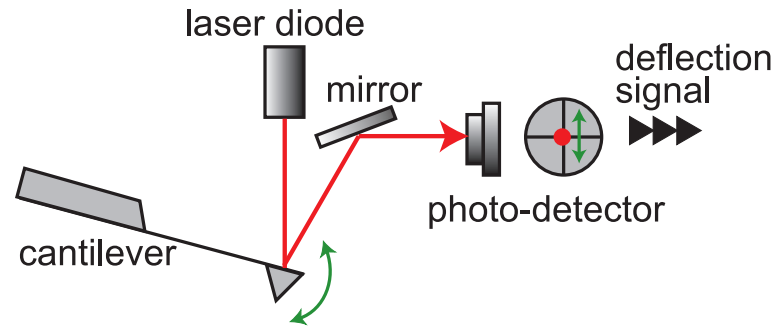


図 1.9: 光てこ法の模式図

差の違いから分極方向の違いを、振動振幅から圧電性の大きさをマッピングする。この手法を用いることで圧電薄膜のナノスケールのドメイン構造や分極状態を精細に分析することが出来る [44]。

### 1.2.5 探針の変位検出

AFM では探針が受ける力を検出するために、探針変位によるカンチレバーの微小なたわみを検出する必要がある。検出方法には、最も一般的に用いられている光てこ法 [45] のほか、 piezo抵抗効果や圧電効果によるセンサーを内蔵した自己検出プローブを用いる方式などがある。2.1 節にて詳述するが、関連研究の理解のために、ここではそれらの原理と特徴を簡単に述べる。

光てこ法では図 1.9 のような光学構成のもと、カンチレバー背面に集光したレーザー (laser) 光を照射して、反射光を 2 つないしは 4 つのフォトダイオード (photodiode) セグメント (segment) を有するフォトディテクタ (Photo-Detector: PD) で受光する。カンチレバーのたわみ、つまり角度変化は PD 受光面でのレーザースポットの位置変化を生じさせる。さらに PD 受光面でのレーザースポット位置は各セグメントの受光量バランスから検出される。プローブ周辺にはレーザーダイオード (Laser Diode: LD) やミラー、PD といった光学素子を配置する必要があるが、自己検出プローブに比べて高い検出感度を有し、一般に市販される多くの AFM 装置で採用されている。カンチレバーのねじれを検出して摩擦力をマッピングする LFM や [24]、液中での AFM 観察など、多くの応用技術が光てこ法をベースとして開発されている。また、用いるプローブは自己検出プローブに比べて単純な構造で、現在、国内外の多くの企業が Si の MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) によって多種多様な製品を製造し、販売している。AFM では形状、素材、表面コートなどの異なるものの中から、目的に応じ最適な仕様のプローブを選択して用いることが必要であるため、選択肢の広さは大きなメリットである。

一方、プローブ自身に変位検出のためのセンサーを内蔵したものを一般に自己検出

プローブという。自己検出プローブには、内蔵したピエゾ抵抗素子の変位に伴う抵抗変化をホイートストンブリッジ回路で検出するピエゾ抵抗カンチレバー [46]、音叉型の水晶振動子に探針を取り付けたチューニングフォーク (tuning fork) [47]、PZT (ジルコン酸チタン酸鉛:  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$ ) の薄膜センサーをカンチレバー上に積層し、圧電効果で変位検出を行う PZT 薄膜カンチレバー [48, 49] などがある。変位検出のための回路を用意し、各々のプローブにある電極から信号を取り出せさえすれば変位検出が可能で、装置構成が簡便になるという利点がある。小型化が可能であるため低温環境動作に用いたり [17]、光てこ法では不可能な暗状態での計測に用いたり [50, 51] と、特別な目的で採用される。プローブは製造プロセスの複雑さに対して需要が少ないこともあり、市販される製品にバラエティーが乏しい。また、応用上の課題として、プローブによる電気計測を行う際には変位検出との干渉が発生する [51]、液中測定のために電極保護が必要となる、圧電センサーの動作はダイナミックモードに限るといった点がある。

### 1.3 マルチプローブ (MP) SPM の必要性

SPM の応用の拡大は今後もますます期待されるが、一方で、SPM では一般的に 1 つの探針を用いて測定、加工をおこなうため、複数位置への同時アプローチが必要な多端子電気測定や、局所入力/刺激印加と出力/応答検出を同時に行う際には、装置もしくは試料上での工夫が必要である。また、加工と計測など異なる用途での使用を一連の動作で行うことも容易ではない。

導電性探針を微細な電極として電流計測を行う場合、最も容易で多く用いられるのは、CAFM である [30]。導電性の基板上に測定対象を配置し、探針を接触させて走査すると同時に基板と探針の間に流れる電流を検出して画像化することで、対象試料の導電性分布を求める。しかし面内で動作できる探針が 1 つであるために、この方法で測ることが出来るのは基板に垂直方向の電気伝導に限られる。そこで、薄膜やカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) などの基板に平行方向の導電性を調べるためには、基板上に電極構造を作製し、測定対象の一端を接続しておく。その上で、導電性探針を対向電極として電流計測を行う [52]。微細な試料を電極へ接続するには、電極を作製した基板上へ薄膜を堆積させたり、CNT を分散させたりする方法があるが、偶発的な要素が多く介在するため、電極と試料がどこでどのように接続するかは制御不能である。接続位置を制御するためには先に試料を基板上に展開し、対象位置を決めた上で電極を作製する方法があるが、精密な位置決めを伴う電極作製技術が必要となり、電極作製時の試料へのダメージも懸念される。

一方、ナノ材料をセンサーに応用しようとする場合には、電氣的、光学的、機械的、化学的入力に対する電気出力、機械応答特性などを調べる必要がある。さらに、それらの入力を試料の特異点に局所的に印加するような測定によって、新規材料の機能発現メカニズム解明につながる。SPM の探針は先述のように、局所入力/刺激印加にも

応答計測にも威力を発揮するが、1つの試料へアプローチできる探針が1つであるという制限から、複数位置へ同時に刺激 - 応答計測動作をして面内相関の情報を得ることは出来ない。ここでもやはり、対象を電極へ架橋して電流測定を可能とした上で、探針が局所刺激印加を担うといった方法がとられる [53]。ナノ材料の電極接続の困難は上記に述べたとおりであり、その上微細な間隙を有する電極対の作製、電極間への試料架橋に伴う難しさはさらなるものである。

最後に、微細加工とその場観察について考える。AFMの探針先端を試料表面へ接触させて切削させたり堆積物を作製したりするナノ加工への応用が進んでいる。しかし加工時に探針先端へダメージが大きく、加工結果の観察へ悪影響を及ぼす。加工の有無や大まかな形は確認できても、細部の評価は難しい [49]。他にも、探針先端へ設けた開口からインクを射出し、所望のパターンを描くナノインクジェットという手法も開発されているが、インク射出に用いる探針の先端には開口があり、インクの付着なども生じているため、AFM観察像は不明瞭なものとなる [54]。加工結果を高精度に確認するためには、加工部付近にあらかじめマクロなマーカーを作製しておくなど、プローブの交換後に同一箇所を観察出来るような工夫が必要である。

多様な用途に応用されてきたSPMであるが、このように、同時に使用可能な探針がひとつである点が制限となって、様々な困難を引き起こしている現状がある。そこでもし、複数本のプローブが連携して動作すれば、SPMの可能性をさらに大きく広げることができる。多角的な材料物性計測・デバイス特性評価や高精度な加工・制御が必要とされる次世代エレクトロニクスやナノサイエンスの分野では、近年、マルチプローブ (Multi-Probe: MP) SPM技術の開発が強く求められている。

MP-SPM技術によって実現する応用計測として、最も容易にイメージできるのはナノ構造体の「多端子電気測定」であろう。すなわちMP-SPMがナノプローバーの役割を担うのである。CNTやナノワイヤーの電気計測に要望があるのはもちろん、実デバイスの微細化が進んだ結果、故障解析のためにもナノスケールでの計測が必要とされている。一般的な電気プローバーでは、対象へのプローブ位置決めを光学顕微鏡に頼るため、1  $\mu\text{m}$  を下回るような微細な試料へはアプローチできない。SEM内で動作するプローバーは、真空環境に制限されたり、電子ビーム照射によるダメージや絶縁部への帯電の影響が懸念されたりと、課題が多い。そこでMP-SPMのうちでも特にMP-AFMで導電性コート探針を用れば、絶縁部を含むデバイス構造にも電子ビームの影響なく、測定環境を問わずに多端子電気測定が可能となる。小節 1.1.2 に挙げた分子エレクトロニクスのマイルストーンも視野に入るであろう。

次に、いわゆる「刺激 - 応答」測定がある。同時に複数の位置へアプローチして、電氣的、機械的、光学的、化学的など様々な「刺激 - 応答」を「入力 - 出力」として、プローブで印加検出することで、面内での相関を調べることが出来る。ナノ材料の「機械刺激 - 電気応答」特性はセンサーへ、「電気刺激 - 機械応答」特性はアクチュエータ (actuator) への応用へ直結する。また、液中計測が実現すればナノバイオの分野でも有力である。例えば、センサー膜タンパク質分子は細胞外の刺激や物理的变化を感知



して細胞内の構造を変化させ、細胞内へのシグナル伝達を行うという特徴をもつ。ここで2つのプローブを用いれば生体分子系の刺激 - 応答計測も実現可能性がある。

また、計測に限らず、微細加工の手段としての AFM 開発にも貢献しうる。微細加工に用いる探針は、加工によって探針の損傷や汚染が生じたり、探針先端に開口を設けたりと、形状観察には本来適さないものとなる。一方で、ナノスケールの加工跡を正しく評価し、加工技術向上にフィードバックするためには、高分解能で観察できる先鋭な探針が必要である。つまり、2つのプローブをそれぞれ加工と観察の専用のプローブとして分業させることではじめて、最適な加工と、良好なその場観察が両立できる。

これらの応用を実現するため、すなわち様々な SPM アプリケーションを組み合わせた連携を可能とするためには、まず対象の高感度、高分解能な観察を行い、独立駆動の探針でナノスケールに接近、位置決めを行い、そのうえで形状観察に留まらない物性測定、刺激印加、加工を実現する必要がある。

## 1.4 MP-SPMの開発事例との関連研究

MP-SPM はその応用範囲の広さを物語るように、様々な目的を持って開発研究がなされ、その構成や機能も多彩である。これまでの主な MP-SPM の報告例を、形態によって図 1.10 の系統図にまとめた。本節では、他のグループによる MP-SPM 開発の報告例を紹介し、その利用目的と特徴を述べる。また、MP-SPM への応用を目的とした関連研究を紹介する。

### 1.4.1 MP-STMの開発事例

MP-SPM は 1991 年、Tsukamoto らによって2つのプローブを有する STM、すなわちデュアルプローブ (Dual-Probe: DP) STM が開発されたのが始まりである [55]。このとき、2つの探針で HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) の表面形状像を得ているが、探針間隔は 1.5 mm もしくは 0.1  $\mu\text{m}$  に固定されていた。STM のマルチプローブ化としてはその後、一つの駆動系にアレイ型に複数の探針を持つマルチチップ STM プローブ [56–61]、独立制御がなされるデュアルプローブ STM [60, 62–65]、4 プローブ STM [66–72] などの開発、応用事例がある。

このなかで最も多いのは、ナノプローバーとして機能する独立駆動型 STM である。4 探針法などでナノスケールの電気伝導を測定することが可能であり、半導体表面 [73–88] やナノワイヤー [89–98] についての計測結果が報告されている。これらのほとんどは SEM の真空チャンバー内で動作し、SEM 像で試料と探針の位置関係を確認することで、試料に対する位置決めを行う。観察を目的とした STM というよりも電気測定のためのプローバーとしての要素が強いといえる。こういった SEM を用いた装置では、

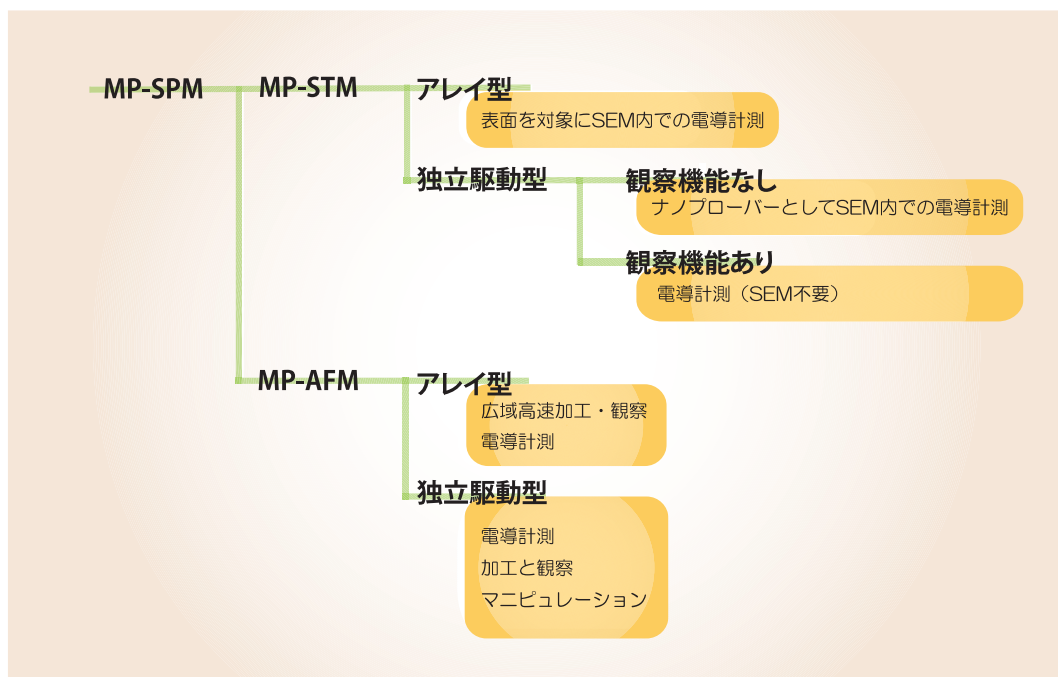


図 1.10: MP-SPM の分類とそれぞれの利用目的

計測が真空中に限られ、試料への電子線の影響が懸念される。また、絶縁体には帯電が生じる。一方、Kobo らの DP-STM [83, 99, 100] を初めとして、SEM を用いず STM のみで観察、位置決め、測定を行う装置も報告されている [101–106]。また、原子分解能を有する例もある [71, 92]。

MP-SPM として圧倒的に研究例の多い STM だが、最大の問題として、小節 1.2.1 で述べたように測定対象が導電性のものに限られるという点がある。したがって、ナノ構造の導電性を測定する場合にも、導電性のある基板上に配置しなければならず、測定結果に影響を及ぼしかねない [100]。同様に、絶縁体と導電体が混在したデバイス構造は測定対象とできない。したがって、測定対象を導電性物質に限らない MP-AFM の開発は必要不可欠である。

#### 1.4.2 MP-AFM の開発事例

MP-STM の開発目的は、ナノ構造の電気計測が主であったが、現在報告されている MP-AFM の開発目的、構成は非常に多岐にわたっている。そのなかで比較的多く報告されているのが非独立駆動型の AFM カンチレバーアレイ [107–120] やマルチチップカンチレバー [121–125] の開発である。AFM は観察のためのツールにとどまらず、微細加工装置としても広く研究がおこなわれている。しかし、1本の探針では、広域を観察するにも、複雑な加工を施すにも大変時間がかかり、フォトリソグラフィーなどの

代替技術としては用いることができない。そこで、カンチレバーアレイ型は主に、広域の加工や観察を目的に開発される。変位の自己検出機能を備えたカンチレバーを5行5列の2次元配置で作製し、各探針で同時に表面形状を観察した例 [108] や、1 cm 角の範囲で探針によるリソグラフィーを行った例 [126] が報告されている。一方、1つのカンチレバー先端に複数の探針を持つマルチチップカンチレバーは主に電気計測に用いられる。

最後に独立駆動型 MP-AFM についてであるが、AFM では STM に比べてマルチプローブ化の事例は極めて少ない。その原因は探針変位の検出系が一般に複雑な装置構成を必要とするためである。現在、いくつかの研究グループや企業によって開発されている MP-AFM では、形状観察機能が1プローブに限られたり [127–130]、自己検出プローブを採用し、装置を単純化したりしている [131–133]。一方、先述の通り自己検出プローブには、検出原理によってはコンタクトモードでの使用が不可能であったり、電気測定、液中動作が困難であったりといった課題が存在する。したがって、光てこ法を採用し、AFM 本来の応用可能性と分解能を生かした MP-AFM 装置の開発、発展が重要である。独立駆動型 MP-AFM の開発、応用例を次に示す。

## Dip Pen Nanolithography と 評価

Ali らは市販の AFM 装置にナノスケールに制御可能な堆積用のプローブを付加し、DPN(Dip Pen Nanolithography) と AFM 観察を2つのプローブに分担させている [127]。DPN は AFM 探針をペン、分子などをインクとして、基板上にナノスケールの分子パターンニングを行う手法である。一方のプローブを DPN に用い、SiO<sub>2</sub> 基板上へ島状の金ナノクラスターを形成し、他方、観察用のプローブでその形成状態を AM-AFM 観察している。DPN に適したばね定数の小さいカンチレバーと、ダイナミックモードでの AFM 観察に適したばね定数の大きいカンチレバーとを使い分け、両作業を好条件で達成している。ただし、DPN 用のプローブは変位検出やフィードバック制御等の機能は有していない。

## 3 プローブ AFM による DNA の電導測定

Watanabe らは3プローブの AFM を開発し、SiO<sub>2</sub> 上の DNA(Deoxyribo Nucleic Acid) や CNT リング (CNT ring) の電気伝導を測定している [128–130]。開発された3プローブ AFM は、CNT 探針の AFM プローブひとつと2本の CNT ワイヤーでできたナノピンセットプローブからなる。AFM プローブで取得した表面形状を頼りに、ナノピンセットを測定対象に近づけて接触させ、ソース (source)/ドレイン (drain) とし、さらに AFM プローブによって DNA 上に局所的なゲート (gate) バイアスを印加することで FET(Field Effect Transister) 特性の3端子測定を実現している。絶縁性基板上での電気特性評価や、生体試料計測への MP-AFM の有用性を示す例である。なお、上



記の DPN の例と同様、イメージング機能のあるプローブはひとつのみである。

これら 2 例は、シングルプローブの AFM に、ある目的に合わせた特殊なプローブを挿入したものといえ、それぞれの目的には十分力を発揮しているが、汎用的な利用には力不足である。

## バイオ材料の加工応用

近年、Iwata らによって開発されたマルチプローブ装置は自己検出プローブを採用しながらも、犠牲電極の挿入によって液中動作を可能とし、サブマイクロメートルまで接近した 2 探針で生体材料加工を行っている [133]。液中での AFM 観察のほか、2 つのプローブを「フォークとナイフ」のように使い、試料の切断操作などを実現している。ハプティック (haptic: 触覚) デバイスを採用して、操作性を向上させているのも特徴である。

## ナノ構造のマニピュレーション

Xie らの研究では、ナノ構造のマニピュレーションを目的に、光てこ法を採用した DP-AFM を開発している [134, 135]。2 つの探針で基板上のナノワイヤーを挟み込み引き上げると同時に、カンチレバーの静的なたわみ量からマニピュレーションに必要な力を計測することができる。片方のプローブと試料台が一体化して走査されるという構成上、2 プローブ同時の AFM 観察が不可能であり、マニピュレーションや力学計測以外への応用はされていない。

## AFM 機能を備えたプローバー装置

昨今の MP-SPM 開発の特筆すべき特徴として、企業において半導体集積回路検査のためのプローバーとして開発されるという一面がある [136, 137]。Si デバイスの微細化が進んだ結果、欠陥部の探索やデバイス特性のばらつき評価などを行うプローバーも、より微細な対象へ適応する必要がある。独立駆動の各プローブに AFM 観察機能を持たせ、ナノスケールの位置決めを可能とし、半導体のドーパントの違いを計測する SCM (Scanning Capacitance Microscopy) 機能を搭載したものなどが実用化されている [137, 138]。光てこ法を採用してはいるが、特別に作製されたプローブはサイズが大きく、ばね定数が 20 N/m 以上と大きいことから、精密な nN レベルの力制御を伴うソフトマテリアル (soft material) の計測には不向きである。活用のステージ、方針は異なるものの、類似の技術として互いに発展することと思われ、産業上の期待も大きい。

### 1.4.3 MP-SPM の関連研究

MP-SPM 装置の開発例が増加するに伴い、ナノ計測への応用を加速させるための周辺技術も、近年盛んに研究されるようになった。装置の操作性を向上させる「コントロールシステム」、ナノ構造へアプローチする「探針」、複数探針による計測結果の理解を深める「理論計算」について、以下に述べる。STM をベースとした研究報告が多いものの、将来的には AFM への応用も十分可能な内容が多い。

#### コントロールシステム

一般の SPM コントローラは 1 プローブのみを制御するシステムであり、MP-SPM の制御のためにはそれらを複数台用いることが必要となる。しかしながら、それらのコントローラは個々に独立で、その操作にはひとりで複数台の装置を同時に扱うに等しい煩雑さがある。複数のプローブをひとつのシステムで扱える MP-SPM のためのコントローラとしては近年わずかに市販品が登場したばかりで、発展途上である [139]。

MP-SPM では、個々の探針 - 試料間だけでなく探針同士の位置関係をよく認識し、探針同士の衝突を避けつつ互いに接近させなければならない。このような操作は熟練を要し、MP-SPM の普及の妨げとなるため、自動化に向けたシステムの開発が求められる。探針間の相互作用検知を利用した探針 - 探針アプローチ [101, 103, 140] や、探針先端同士を再現性よく接近させるためのコントロールプロトコル [102]、観察像を元にした各探針の位置認識法 [106, 141] が考案されている。MP-STM で多い、SEM 中のプローブについては探針同士の位置確認は容易に思えるが、動作の自動化へ向けて電子ビームの吸収電流による探針位置認識法 [142] が開発されている。今後、探針位置認識、探針間の自動接近、衝突防止、同期動作などを含めたコントロールシステムが普及し、探針同士の連携がますます容易になることに期待が集まる。

#### 探針開発

複数のプローブで単一の試料にアプローチする際に問題となっているのが、探針の先端径である。STM の探針の曲率半径は 100 nm 程度であるが、図 1.11 のように探針間距離の最小値は曲率半径の 2 倍で決まる。そこでナノワイヤーや CNT 等を用いたより先端径の小さい STM 探針をはじめとして、MP-SPM のための探針開発も盛んになってきている [83, 89, 143–146]。尚、現在までに報告されている MP-SPM の最小探針間距離は 30 nm で、Yoshimoto らにより導電コートを施した CNT 探針を利用して、CoSi<sub>2</sub> ナノワイヤーの電流 - 電圧特性測定がおこなわれた [95]。

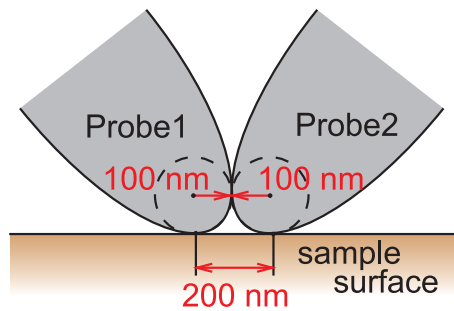


図 1.11: 測定点距離と探針曲率半径の関係

## 理論計算

MP-SPM を用いて行われる低次元ナノ構造の電気計測については、1 探針による計測以上に複雑な電子状態が生じる。そこで、CNT やグラフェンの MP-STM 計測を想定した、シミュレーションや理論解析が行われている [147–154]。これまでに無い測定系で得られる結果への解釈は容易ではないことを物語る。なお、これらは MP-STM 測定に対する検討であり、MP-AFM 測定を対象とした研究はなされていない。MP-AFM の発展に伴い、力学的な相互作用を含めた解析の進展が望まれる。

## 1.5 研究目的

これらの背景と関連研究をふまえ、本研究ではアプリケーションの組み合わせ、連携を可能とする DP-AFM の開発、そしてナノスケール電気計測の実現を目的とする。独立駆動型 DP-AFM システムの開発と応用研究により、将来的な 3 プローブ、4 プローブ AFM 技術へと発展させるための基礎段階とも位置づける。

目標とする装置仕様には、以下の三点を挙げる。

- AFM による形状観察において原子分子分解能を有する。
- 各探針は独立に位置決め可能で、ナノスケールの探針間隔まで互いに接近できる。
- コンタクトモード、ダイナミックモード、KFM など、多様に応用可能なプローブを有する。

第一に、単分子、CNT、ナノワイヤーや有機薄膜といった測定対象を基板上で高分解能観察し、構造、分子配向の詳細、欠陥の有無といった情報を取得した上で、電導計測、刺激 - 応答計測などを行うことが重要である。高分解能化のため、装置の機械剛性、温度安定性を高めることや探針変位の検出感度を高めることが重要である。

第二に、探針同士が互いにナノスケールの領域で接近、連携して動作しうることが前提となる。小節 1.4.3 で示したように、探針接近距離は探針先端径によって幾何学的

に最小値が決まるため、装置開発としては各探針最先端の接近を妨げない構成と、接近に適した構造のプロープ使用を実現することが目標となり、その上で、より小さな先端径をもつ探針を用いることが必要である。

第三に、使用目的を制限せず、AFMの多様な応用可能性を生かすことで、汎用的な利用、多角的な計測が可能な装置の開発を目指す。コンタクトモード動作は電流計測や力学計測に欠かせない。有機薄膜や生体試料などのソフトマテリアルをダメージなく観察するにはダイナミックモード動作が必要である。構造観察を越えた応用計測にはKFMなどの物性マッピングが力を発揮する。個々のプロープがAFMの持つ本来の能力を最大限に発揮することが望まれる。

詳細は2.1節で述べるが、多くの応用実績があるにも関わらずMP-AFMではこれまで用いられることの少なかった光てこ法を採用することで、上記のような装置を実現することができると思う。

## 1.6 本論文の構成

本論文は以下の6章から構成されている。

第1章では、次世代エレクトロニクス発展のためのナノスケール計測の重要性と、中でも応用範囲の広さで際立つSPM技術について原理と特徴を述べた。さらに、シングルプロープ動作での限界からMP-SPMの必要性を明示し、これまでの研究事例を紹介した。最後に、DP-AFM技術の開発、応用という本研究の目的を述べた。

第2章では、AFMの重要な要素技術として探針変位検出系、試料・プロープ駆動機構、制御システムについて述べる。探針変位検出系については代表的な手法の原理と特徴を述べ、DP-AFMへの導入可能性、有用性について検討する。試料・プロープ駆動機構についてはAFMに関連の深い精密位置決め技術の要点を述べ、本研究での開発装置に一貫して採用した機構について説明する。最後に、本研究で用いたAFM制御システムについて詳述する。

第3章では、探針変位検出法として斜入射光てこ法を採用して開発した、DP-AFMシステム（斜入射DP-AFM）の構成、基本動作、基本性能を報告し、課題の検証を行う。

第4章では、縦入射光てこ法を採用して開発したDP-AFMシステム（縦入射DP-AFM）について、その構成と基本性能を示し、多環境動作の結果を述べる。

第5章では、DP-AFMによる応用計測として実践した、有機半導体薄膜のFET特性評価、ポリジアセチレン単結晶への局所電荷注入および拡散電荷マッピング、Auナノロッドの電気伝導測定について報告する。

第6章では、上記の結果を総括し、今後の解決すべき課題と発展について述べる。

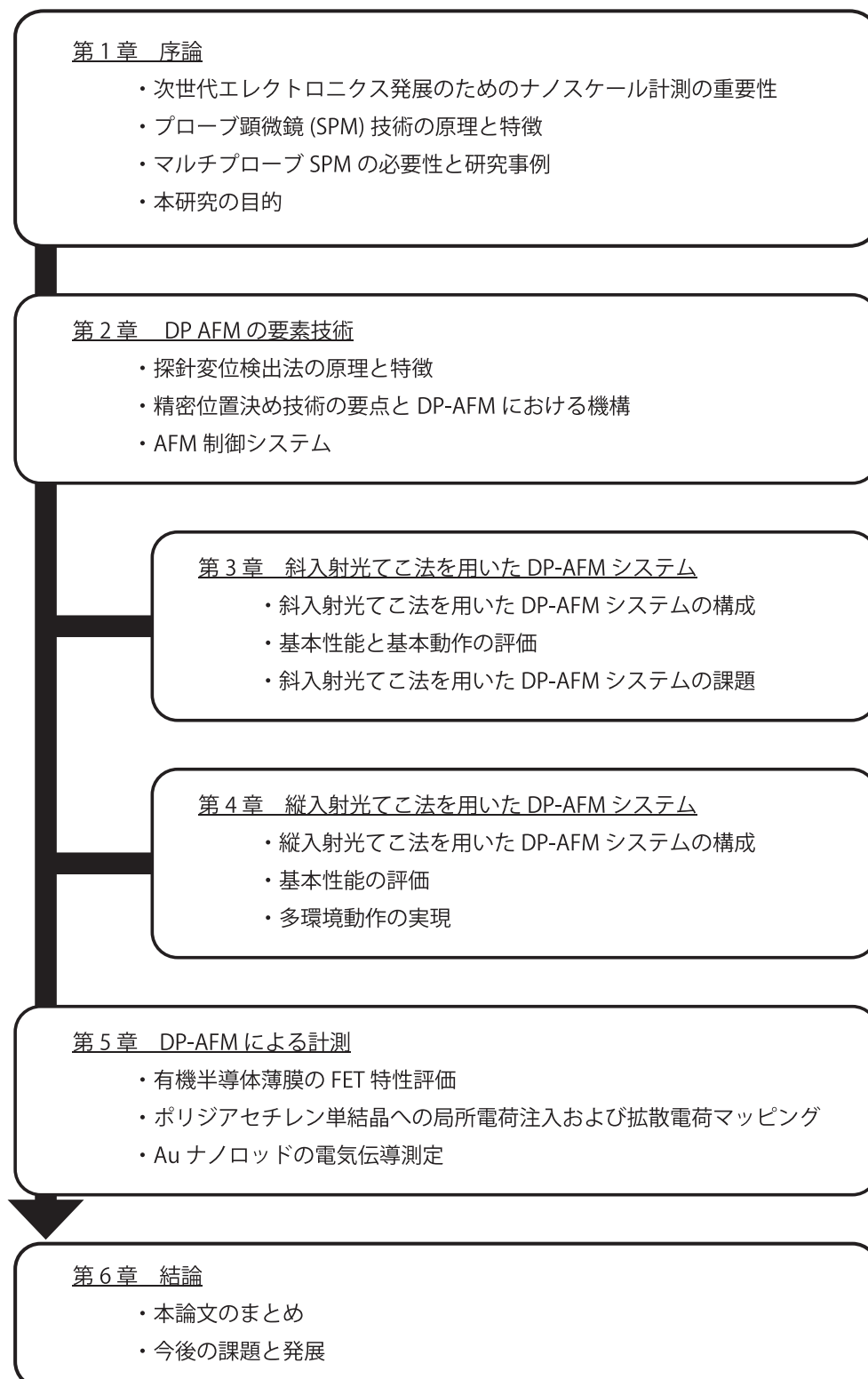


図 1.12: 本論文の構成

## 第2章 デュアルプローブ(DP) AFM の要素技術

AFM を構成する技術要素は「探針変位検出系」「試料・プローブ駆動機構」「制御系・コントローラ」の3つに大別することが出来る。

探針変位検出系は小節 1.2.5 で簡単に述べたとおり、光てこ法、自己検出方式などいくつかの方法が実用的に用いられている。どの手法を採用するかによって装置の構造やアプリケーション、用いるプローブが大きく異なるため、各手法の特徴をよく理解して検討する必要がある。

AFM における試料・プローブの精密駆動機構には主に圧電アクチュエータが用いられる。剛性や応答速度に優れるためであるが、一方で非線形性やヒステリシス (hysteresis) が AFM 像にアーチファクト (artifact) を生じさせる要因ともなり、駆動特性を理解した上で結果を解釈することが求められる。

本章では、これらの技術要素ごとに、一般的な手法および本研究で採用した手法をとりあげ、原理と特徴を詳述する。特に DP-AFM 特有の要点や各手法の DP-AFM への適正を検討する。

最後に、本研究での開発システムに用いた制御系・コントローラの詳細を述べる。シングルプローブ AFM のための制御系を2組用意し、各プローブに AFM として同等の機能を持たせた。また、コントローラはシングルプローブ AFM のために開発されたものを利用した。

### 2.1 探針変位検出系の原理と特徴

探針変位検出系は AFM にとって最も重要な要素ともいえる。その検出感度が注目されるのはもちろんのこと、検出手法によって装置の構造は大きく変わり、使用できる探針の形状や素材、カンチレバーのばね定数へも影響してくる。さらに、変位検出法によっては、AFM の応用手法へ原理上の制限が生じる場合もある。したがって、用途に応じた使い分けがされる。

本節では、代表的な手法として自己検出方式の PZT 薄膜カンチレバー、ピエゾ抵抗カンチレバー、チューニングフォーク、および光学方式の光干渉法、光てこ法の原理を述べる。その上で、各手法の特徴をまとめ、DP-AFM 装置への適性を検討する。



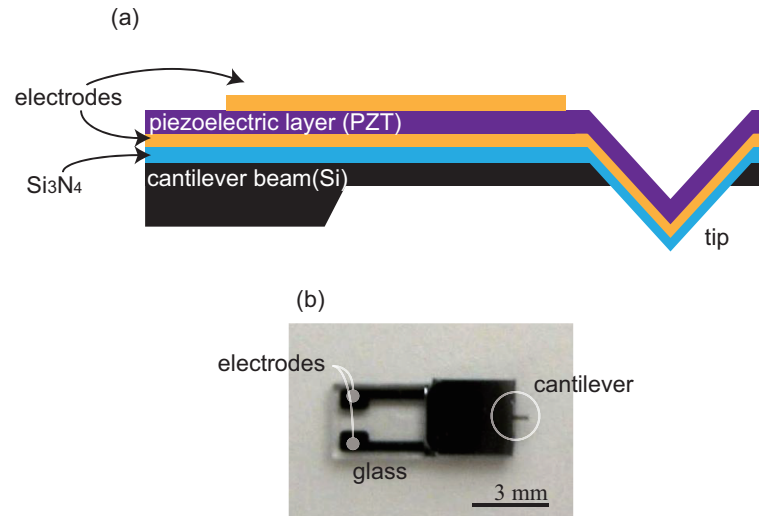


図 2.1: PZT 薄膜カンチレバー、探針の構造模式図 (a) とプローブの写真 (a)

### 2.1.1 PZT 薄膜カンチレバー

PZT 薄膜カンチレバーはたわみ検出センサーとして PZT の圧電薄膜をカンチレバー上に堆積したものである。カンチレバー、探針の構造とプローブの写真を図 2.1 に示す。カンチレバーは引き出し電極のあるガラス板に固定されている。カンチレバーがたわむと PZT 薄膜に圧電効果が生じ、上下電極間へ発生した電荷が電流として出力される。また、逆圧電効果を利用して、マイクロアクチュエータとしての応用もされる [49]。一方で、カンチレバーのたわみ量に変化がある間のみ、電流出力が発生するため、コンタクトモードでの動作が困難である。また、電極が露出しているため、液中 AFM へ適応するためには、漏電や電気化学反応などへの対策が必要である。自己検出プローブの利用は装置構成が簡単である点が、マルチプローブ化に適している。

ここで Nikon 製 PZT 薄膜カンチレバーについて変位検出限界を調べるため、図 2.2 に示した専用のプローブホルダ、図 2.3 に示した検出回路を作製して行った、検出性能評価について報告する。

プローブホルダは、駆動部とプローブを安定に固定する役割はもちろんのこと、プローブ電極との接続をとるコネクタ、カンチレバーの励振器の役割も担っている。また、DP-AFM に用いるには、それらの配線やホルダ自体の重量がプローブ駆動を妨げないこと、探針が試料に最接近するのに障害のない形状であることが必要な条件である。カンチレバーの基準の傾きはこのプローブホルダの形状に依存しており、傾きが浅すぎれば、探針よりも先にプローブホルダやチップが試料へ接触してしまう。PZT 薄膜カンチレバーでは特に、図 2.4 の SEM 像で分かるようにチップ部がカンチレバーよりも下へ出た構造であり、この凸部分が試料と接触するのを避けるため、試料面に対するカンチレバーの傾き角度を  $25^\circ$  とした。作製したプローブホルダには、プロー

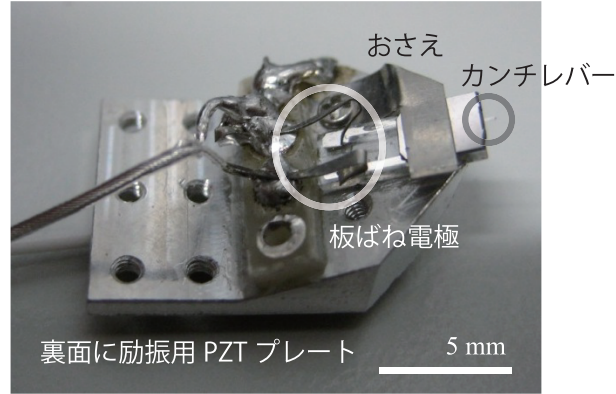


図 2.2: PZT 薄膜カンチレバー専用ホルダ

ブの電極との接続をする板ばね電極と、裏面にダイナミックモード動作のための励振用 PZT を設けた。

プローブの電極から出力される電流は I-V コンバータ (図 2.3(a)) により電圧信号に変換し、増幅器、全波整流器、LPF (Low-Pass Filter) からなる検出回路 (図 2.3(b)) により AM 検出ができる。PZT 薄膜カンチレバーの変位検出限界を求めるために、探針が変位なく静止した状態で、検出回路の “A-B out” 信号を変位信号としてノイズ測定を行った。測定はスペクトラムアナライザ (Agilent Technologies 製 4395A) を用いた。結果を図 2.5 に示す。励振した探針を試料に既知量だけ接近させたときのカンチレバー振動の減少量から、変位検出感度  $S_{\text{PZT}}$  [mV/nm] を算出し、縦軸を変位換算ノイズ密度へ変換してある。また、次式で表される熱振動ノイズスペクトルの理論曲線を併せて描いた。

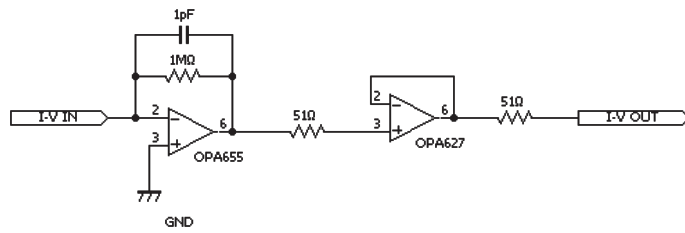
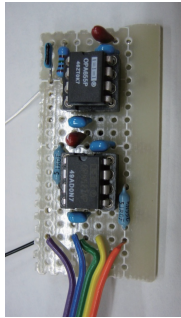
$$N_{\text{th}} = \sqrt{\frac{\omega_0^4}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2 \omega_0^2 / Q^2} \frac{4k_B T}{k \omega_0 Q}} \quad (2.1)$$

ここで、 $Q$ 、 $k_B$ 、 $T$  はそれぞれ  $Q$  値、ボルツマン定数、温度である [155]。PZT 薄膜カンチレバーでは、変位検出限界を示す変位換算ノイズ密度が  $1.5 \text{ pm}/\sqrt{\text{Hz}}$  と求められた。ただしカンチレバーの個体差や電極接点の状況によっても一桁以上のばらつきがあった。変位検出ノイズは、カンチレバーの構造と温度によって決まる熱振動ノイズと検出系ノイズとの和である。一定温度下での最小値は熱振動ノイズであり、検出系ノイズをゼロに近づけることが装置上の目標となる。PZT 薄膜カンチレバーでは、ノイズ低減の限界値である熱振動ノイズレベルより遙かに大きかった。検出回路のジョンソンノイズ等と比べて、信号出力が小さい状況であるためと考えられる。

DP-AFM で用いるためのその他の検討要素としてはカンチレバーと探針の形状が重要である。図 2.6 に模式的に示したように、探針同士を最接近させるためには探針先端がカンチレバーより前方へ張り出した構造である必要がある。図 2.4 の SEM 像



(a)



(b)

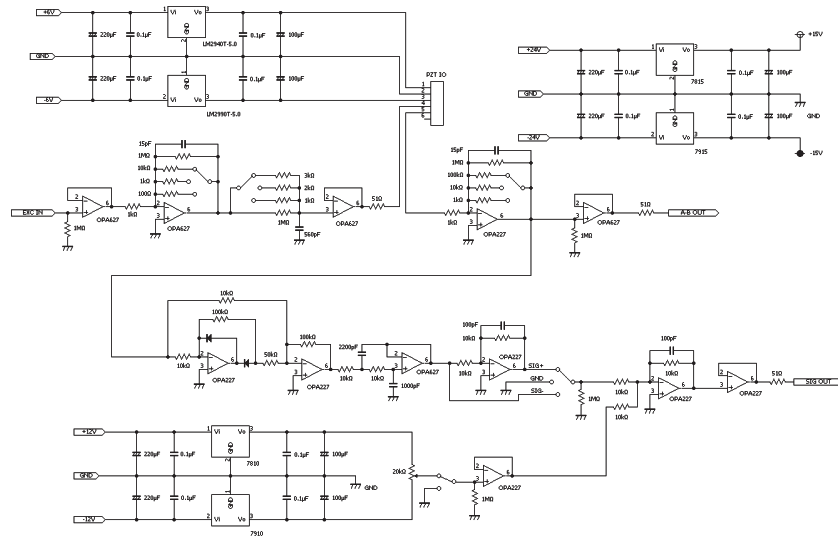


図 2.3: PZT 薄膜カンチレバー検出用 I-V コンバータの写真と回路図 (a) と検出回路のフロントパネルおよび回路図 (b)

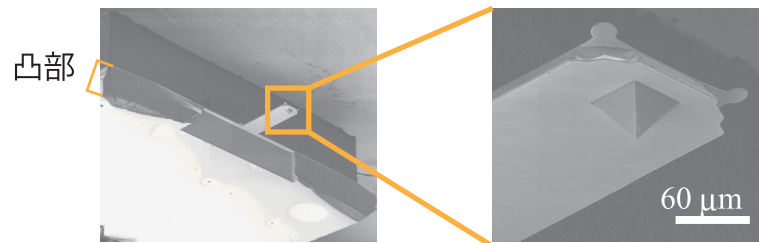


図 2.4: PZT 薄膜カンチレバーの SEM 像

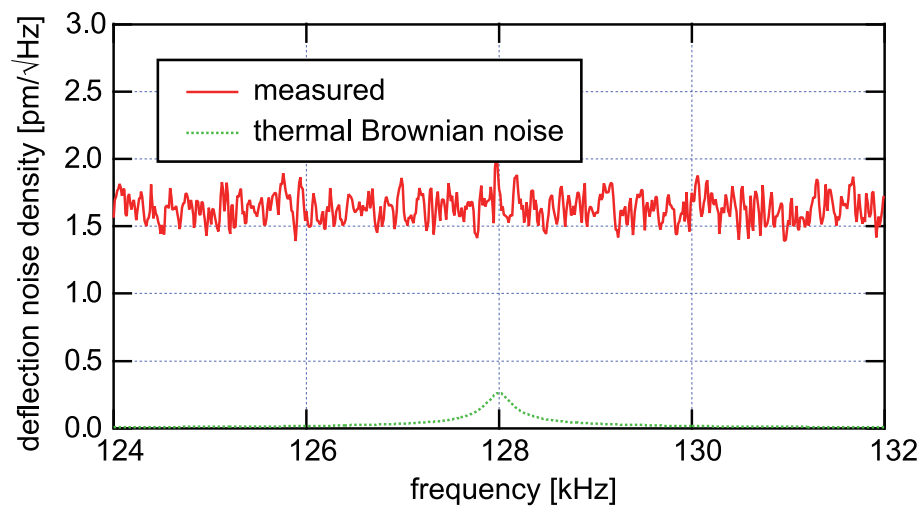


図 2.5: PZT 薄膜カンチレバーによる変位検出信号の変位換算ノイズ密度

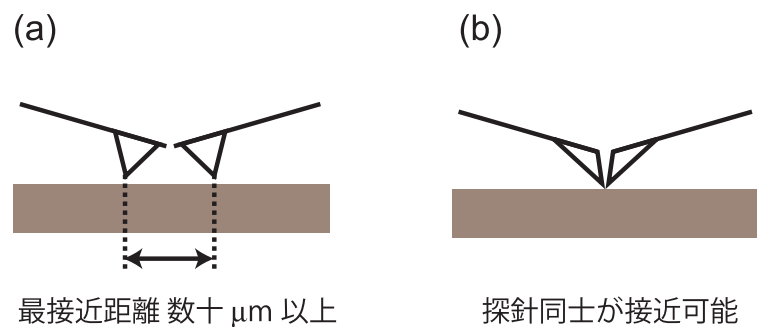


図 2.6: 2 探針接近時のイメージ図: 接近できない探針形状の場合 (a) と接近できる探針形状の場合 (b)

で分かるように、PZT 薄膜カンチレバーの探針はカンチレバー端から大きく内側に配置しており、そのままでは 2 つの探針同士の最接近距離は  $100\ \mu\text{m}$  を越える。よって、DP-AFM で使用するにはカンチレバーの形状加工を行うことが前提となる。

### 2.1.2 ピエゾ抵抗カンチレバー

piezoresistive素子はひずみによって抵抗値が変化する。図 2.7 はエスアイアイ・ナノテクノロジー社製 piezoresistive抵抗プローブの SEM 像である。piezoresistive抵抗カンチレバーでは探針が受ける力に応じて、カンチレバー根本にある piezoresistive素子にひずみが発生し、抵抗値変化が生じる。抵抗値変化はホイートストンブリッジ (Wheatstone bridge) によって検出する。piezoresistive抵抗カンチレバーでは、図 2.7 に見られるように、カンチレ

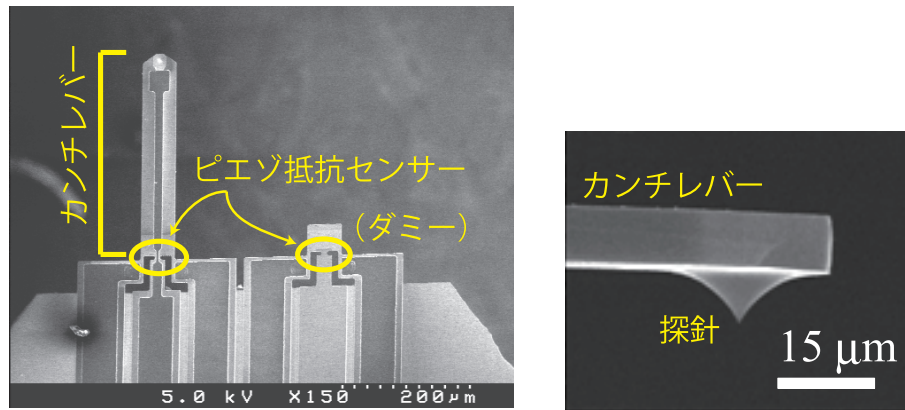


図 2.7: ピエゾ抵抗カンチレバーの SEM 像

バー本体の隣に、同等のピエゾ抵抗素子がダミーとして備えられている。このダミー素子をブリッジ抵抗のひとつとして用いることで温度補償がなされ、高精度な変位検出が可能となる。圧電性を利用するものと異なり、静的な変位量も検出できることから、コンタクトモードでの使用が可能である。一方で、次のような課題もある。導電コート探針を用いて探針電位を変化させ、電気的な応用計測を行う場合には、変位検出信号との電気的な干渉が生じるという問題がある。PZT 薄膜カンチレバーと同様、液中 AFM への適応には電極を保護するための工夫を要する。また、図 2.7 から分かるように、探針はカンチレバー先端より内側に位置しており、このままではマルチプローブ動作に適さない。幸い 2010 年になって、形状を改善したプローブや液中動作可能な手法が開発されはじめ、MP-AFM へ応用されている [133]。今後応用範囲がより広がることが期待される。

ダミー抵抗を用いたブリッジ回路を図 2.8 の様に構成し、ノイズ密度測定を行った。用いたカンチレバーはエスアイアイ・ナノテクノロジー社製 PRC120 である。その結果、図 2.9 に示すように、共振周波数付近で熱振動ノイズと見られるピークが測定された。式 (2.1) の熱振動ノイズへ、検出系ノイズとしてホワイトノイズを加算した理論曲線をフィッティングすることで、検出系の感度と検出系ノイズ密度を算出した。ここで、ばね定数  $k$  としてメーカーの示す公称値  $40 \text{ N/m}$  を仮定した。その結果、検出系ノイズ密度は  $152 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  であり、PZT 薄膜カンチレバーを上回る検出性能を有していることを確認した。尚、このような低いノイズ密度を達成するためにはプローブの電極からブリッジまでの配線を短く設定することが必要であった。

### 2.1.3 チューニングフォーク

チューニングフォークは、図 2.10 に模式的に示したように、小型の音叉形水晶振動子の先端に探針を取り付けてプローブとする、自己検出プローブのひとつである [156, 157]。

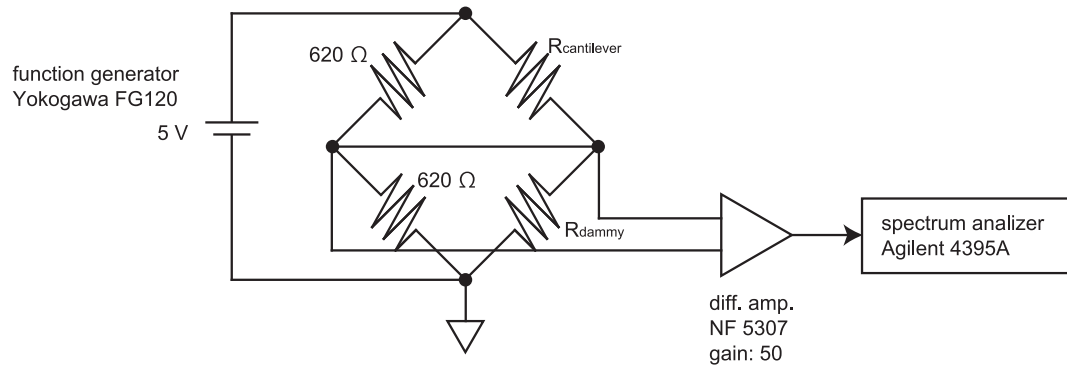


図 2.8: ピエゾ抵抗カンチレバーの変位検出ノイズ測定構成

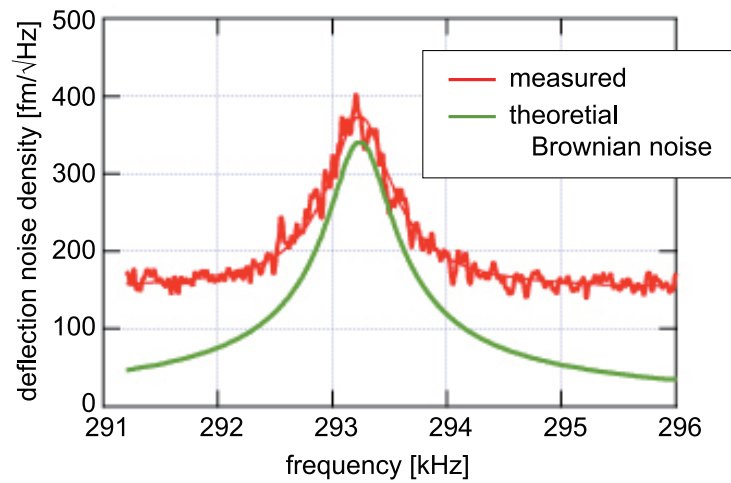


図 2.9: ピエゾ抵抗カンチレバーの熱振動ノイズスペクトル

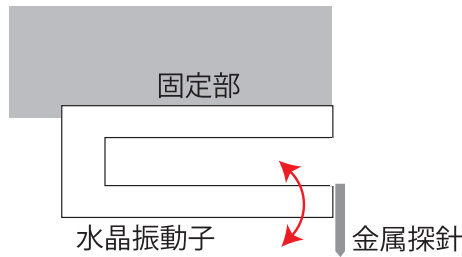


図 2.10: チューニングフォークの構造模式図

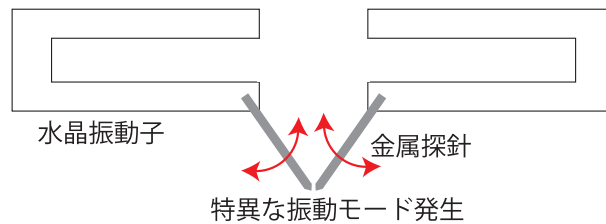


図 2.11: チューニングフォークによる DP-AFM のイメージ図

チューニングフォークは高いばね定数から微小振幅動作が可能であること、 $Q$  値が高いことから超高真 (Ultra-High Vacuum: UHV) 下での高分解能観察に適している [47, 158]。また、温度安定性が高いことも特徴である。

チューニングフォークでの検出には PZT 薄膜カンチレバーと同様に圧電効果を利用しており、逆圧電効果によるアクチュエート (actuate) が可能である一方で、ダイナミックモードの動作に限られる。探針を 1 本ずつ振動子へ取り付ける作業が必要で、その作業の善し悪しが振動特性にも大きく影響するという課題がある。

DP-AFM や近接場光学顕微鏡にも採用されているが [131, 159]、2 つの探針の接近を可能とするためには、図に模式的に示したように、水晶振動子から長く張り出した探針が必要であり、特有の振動モードが生じる。近年、MP-AFM への利用を目的に、探針長さ、取り付け角度と振動特性との関係にも検討がされはじめた。

#### 2.1.4 光干渉法

カンチレバーをレーザー光干渉計のミラーのひとつとして用い、カンチレバーの変位を検出する方法を光干渉法と呼ぶ [160]。光ファイバーを鏡面のカンチレバー背面へ接近させ、レーザー光の入出力を行う。

この手法では光の波長から検出感度の算出が容易にできるという利点があるが、光ファイバーをカンチレバー背面へ接近させるための厳密なアライメント機構が必要である。

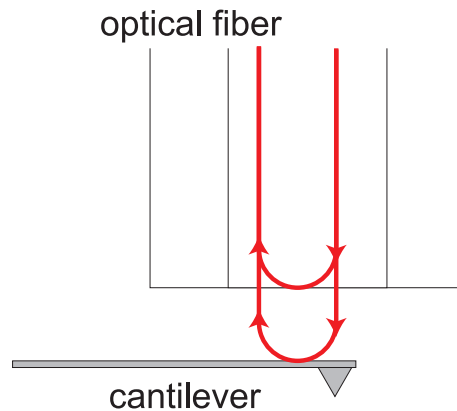


図 2.12: 光干渉法でのカンチレバーと光ファイバーの配置

光学的な検出法では自己検出プローブと違い、プローブ自体の構造は簡便になるため、MEMS 技術によって様々な探針形状、ばね定数、表面コートで製造、市販されている Si 製プローブから目的に応じて選択し、用いることが出来る。ただし、光干渉法では光ファイバーの半径よりもカンチレバーが長いことが必要である。

マルチプローブ化にあたっては、複数の光ファイバー同士を非常に接近させた状態でカンチレバー背面にアライメントする困難がある。光ファイバーの外径規格の最小値は  $125\ \mu\text{m}$  であり、図 2.12 のようにカンチレバー長さと同程度か、さらに大きい程である。したがって密集した複数のカンチレバーに対してアライメントを行うことは難しく、現在までに光干渉法を用いた MP-AFM の開発例は報告されていない。

### 2.1.5 光てこ法

光てこ法はカンチレバー背面にレーザー光を照射し、その反射光が PD 上に作るスポットの移動をカンチレバーの変位として検出する方法である。PD は 2 つないしは 4 つのフォトダイオードのセグメントからなり、各セグメントごとに、入射したレーザー光の強さに応じた電流が出力される。これらを I-V コンバーターで電圧信号に変換し、4 つの和を SUM 信号、中心に対して上下の差を A-B 信号、左右の差を C-D 信号として扱う。初期状態（カンチレバーが変位しないとき）のレーザースポットを PD の中心に調整した上で、SUM 信号は PD に入射した全レーザーパワー (power) に、A-B 信号はレーザースポットの上下の変位に、C-D 信号は左右の変位に相当する信号となる（図 2.13）。

一般的な光てこ法では、図 1.9 に描いたようにカンチレバー位置に対して直上からレーザー光をあて、カンチレバー前方に反射させる。このとき、たとえば探針が引力を受けてカンチレバーがたわむことで、カンチレバー背面での入射角は大きくなり、レーザースポットは PD 上で上方向に変位する。一方斥力を受けてカンチレバーが反

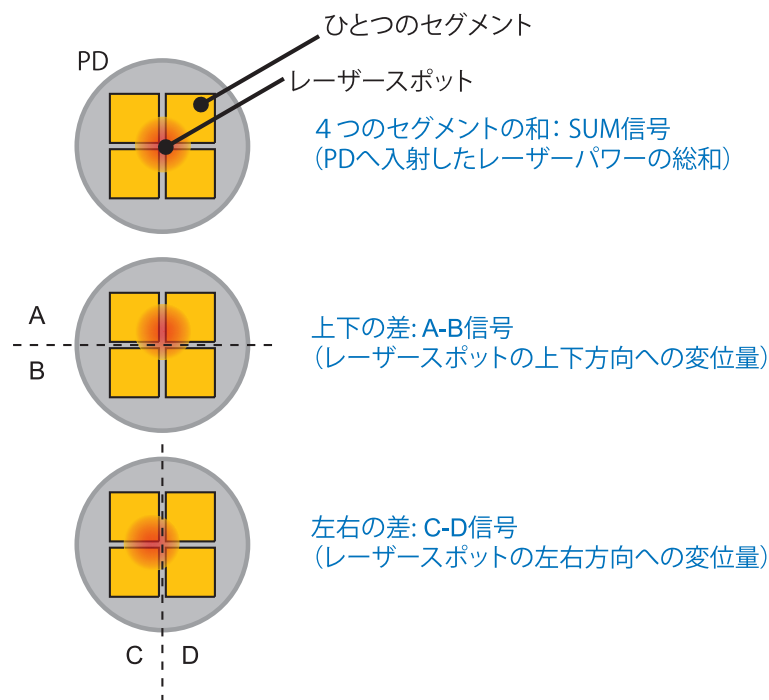


図 2.13: PD と各セグメントの関係から取り出される信号

ることで、入射角は小さくなり、レーザースポットは下方方向に変位する。したがって、探針が力を受けるとき、それに伴う変位量を検知するためには、上記の A-B 信号を用いればよい。

光てこ法は比較的単純な原理と手順で高い検出感度を得られるため、市販される AFM 装置で最も一般的に採用されている。そのため電気計測や液中動作など、圧倒的に多くの応用実績を有する。

光てこ法では単純な構造の Si 製プローブを用いることができ、光干渉法以上にその選択肢が広い。AFM では動作モードや応用目的に対して最適なプローブを用いることが、必要であるため、この選択自由度は大きな利点である。例えば、カンチレバーの形状によってばね定数が異なり、力検出・制御の精度が違ふ。また、カンチレバーの背面に金属コートのあるプローブでは、光の反射効率が上がるため、高い変位検出感度を得られるほか、電気計測には探針に金属コートを施したものを、磁気測定には磁性コートを施したものを採用する。特に DP-AFM での利点は、形状を選択することで 2 つの探針先端の最接近が可能であることである。この点は小節 3.4.1 で具体的に示す。

光てこ法の課題としては、レーザー光がカンチレバー背面から漏れて試料に照射されることから、暗状態での測定ができず、光物性計測には適さないという問題点がある。

以降この一般的な光てこ法を、次小節に述べる「斜入射光てこ法」と差別化するため、「縦入射光てこ法」と呼ぶ。



### 2.1.6 斜入射光てこ法

光てこ法は応用に優れる一方、プローブ周囲にLD、ビームスプリッタ、ミラー、PDといった光学素子とそれらの調整機構が必要であり、DP-AFMで用いるには、限られた空間にこれらを複数組配置する困難がある。

さらに、縦入射光てこ法ではカンチレバー上部に素子を配置することによってプローブ、試料の光学顕微鏡観察を妨げることも難点である。プローブ、試料の光学観察システムはレーザー光をカンチレバー背面へ調整する過程で必要とされ、多くのAFM装置で備えられている。しかし、分解能などはあまり重視されておらず、対物レンズから試料の間にはレーザー光をカンチレバーへ落射するためのビームスプリッタが挿入される。その結果、光学観察の分解能が低下するとともに、作動距離が小さい高倍率の対物レンズは使用が不可能である。一方でDP-AFMの場合、2つの探針を事前にAFM走査範囲よりも狭い数マイクロメートルの領域に配置しておくことが、その後のスムーズな測定のために重要で、光学観察の分解能として $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度が必要である。

これらの課題に対するひとつの策として、ここでは斜入射光てこ法を挙げる。斜入射光てこはカンチレバー背面へ、真上からではなく、斜め方向からレーザー光を入射する方法である。このことで、2つのプローブに対し3次元的な空間利用が可能であり、光学素子配置の自由度を増やす。また、プローブ上部に大きく空間を残すため、作動距離の小さい、高倍率の光学顕微鏡観察対物レンズを用いることができる。

斜入射光てこは高倍率対物レンズの使用を目的に発案されたが[161]、光路は3次元的で通常の縦入射の場合よりも複雑になり、その光学素子配置や検出感度に関する考察は十分になされていない。ここでは、斜入射光てこ法をDP-AFMへ導入するため、その動作について特にプローブ駆動の影響に注目して解析する。DP-AFMでは表面形状観察のために、プローブを $z$ 方向へ平行移動させる。このとき光学系とカンチレバーの相対位置が変化するせいで変位検出ヘクロストーク(cross talk)が生じ、その影響が斜入射光てこ法において縦入射光てこ法よりも顕著になると懸念されるためである。したがって、探針変位検出感度(カンチレバーの角度変化検出)とカンチレバーの $z$ 変位検出感度の双方に注目する。シングルプローブAFMでは主に、静止したプローブに対し試料を駆動して探針と試料の相対位置を変化させるため、このような問題は生じない。DP-AFM特有の問題である。

カンチレバー背面に対し、図 2.14(a) に示すように、半径 $r$ の極座標系 $(r, \theta, \varphi)$ を考える。極座標の底面はカンチレバー背面を含み、 $x$ 軸はカンチレバーの長軸に一致するとする。レーザー光は球面上の点 $A(r, \theta_a, \varphi_a)$ から入射し、原点 $O(0, 0, 0)$ で反射し、点 $B(r, \theta_b, \varphi_b)$ でPDによって受光される。簡単のため、受光面は球面上にあるものとした。よって、 $r$ はカンチレバーとPDの距離 $l_{\text{PD}}$ である。また、PDの受光面は反射光に垂直であると仮定する。

まずはじめに、探針変位すなわちカンチレバーの角度変化に対するPD上のレーザー



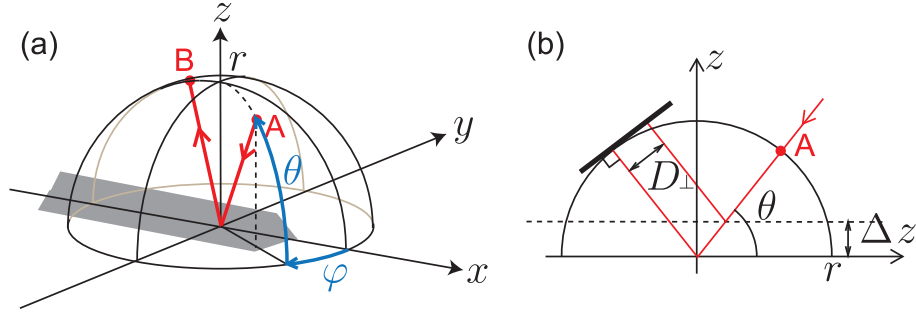


図 2.14: カンチレバーに対する極座標系 (a); カンチレバーの  $z$  変位に対するレーザー光の変位 (b)

スポット変位を考える。点 A と点 B の関係は

$$\begin{cases} \theta_b = \pi - \theta_a \\ \varphi_b = \varphi_a + \pi \end{cases} \quad (2.2)$$

と表せる。ここで、カンチレバーの角度変化  $\Delta\alpha$  は、極座標底面の角度変化であり、座標系を  $y$  軸について  $-\Delta\alpha$  回転させることに相当する。よって、点 B の位置は  $-2\Delta\alpha$  だけ変化する。点 B の直交座標は  $(-r \cos \theta_a \cos \varphi_a, r \cos \theta_a \sin \varphi_a, r \sin \theta_a)$  であるので、探針変位  $d_\alpha$  による PD 上のレーザースポット変位 ( $D_\alpha$ ) は次式で表される。

$$\begin{aligned} D_\alpha &= 2\Delta\alpha \sqrt{r^2 - (r \cos \theta_a \sin \varphi_a)^2} \\ &= 2r\Delta\alpha \sqrt{1 - \cos^2 \theta_a \sin^2 \varphi_a} \end{aligned} \quad (2.3)$$

探針変位  $d_\alpha$  によるカンチレバー角度変化  $\Delta\alpha$  はカンチレバーの長さ  $l_{CL}$  を用いて  $\Delta\alpha = (3/2)(d_\alpha/l_{CL})$  で表されるため [24]、式 (2.3) は

$$D_\alpha = 3r(d_\alpha/l_{CL}) \sqrt{1 - \cos^2 \theta_a \sin^2 \varphi_a} \quad (2.4)$$

となる。この関係は  $\varphi_a = 0$  とすることで縦入射光でこの法においても成り立つ。

続いて、試料面に直交方向 ( $z$  軸方向) のカンチレバー平行移動によって引き起こされる、レーザースポット変位を考える。カンチレバーが  $z$  軸方向に  $\Delta z$  だけ移動する場合、PD 上のレーザースポットの変位量  $D_\perp$  は図 2.14(b) に示す  $r$ - $\theta$  面の模式図から

$$D_\perp = 2\Delta z \cos \theta_a \quad (2.5)$$

と表せる。カンチレバーは一般的に試料面に対してわずかに傾いて取り付けられており、その角度を  $\alpha$  とする。カンチレバーが試料面に垂直に  $d_\perp$  だけ変位したときの  $z$  軸方向の変位量  $\Delta z$  は

$$\Delta z = d_\perp \cos \alpha \quad (2.6)$$

表 2.1: 探針変位検出法の DP-AFM 適応における長所と短所

検出法	長所	短所
PZT 薄膜カンチレバー	装置構成が簡単 アクチュエート応用が可能	コンタクトモード動作が不可能 液中動作に課題 S/N 比が低い 探針形状が不適當
piezo抵抗カンチレバー	装置構成が簡単	電気計測時の信号干渉 探針形状が不適當
チューニングフォーク	装置構成が簡単 UHV で高分解能観察の実績 金属探針の使用	特性のばらつき 長探針の利用には要解析 コンタクトモード動作が不可能
光干渉法	多種の Si プローブが市販 感度算出が容易	光ファイバーの空間配置の困難 光物性計測に難
光てこ法	高い検出感度 多種の Si プローブが市販 多様な応用手法に実績 液中動作に実績	装置構成が複雑 光物性計測に難

となり、よって

$$D_{\perp} = 2d_{\perp} \cos \alpha \cos \theta_a \quad (2.7)$$

が得られる。

最後に探針変位検出信号  $S_{\alpha}$  と  $z$  変位信号  $S_{\perp}$  の比を求める。PD の出力信号が受光面上のレーザースポットの変位量に比例するとすると、 $d_{\alpha} = d_{\perp}$  として以下の関係が得られる。

$$\frac{S_{\alpha}}{S_{\perp}} = \frac{D_{\alpha}}{D_{\perp}} = \frac{3r\sqrt{1 - \cos^2 \theta_a \sin^2 \varphi_a}}{2l_{CL} \cos \alpha \cos \theta_a} \quad (2.8)$$

### 2.1.7 本節のまとめ

本節では既存の探針変位検出法について原理と特徴を述べた。特に、DP-AFM へ適応する際の長所と短所を検討した結果を表 2.1 にまとめる。

これらをふまえ、光てこ法のもつ高い変位検出感度、目的に合わせた市販プローブの選択自由度、KFM を初めとする多数の応用手法や液中観察などアプリケーションの多

様さという利点が、研究目的とする DP-AFM の開発と発展には不可欠であると考え、本研究では斜入射光てこ法および縦入射光てこ法を用いた DP-AFM を開発することとした。装置構成の複雑さが短所であるため、設計段階での工夫が重要となる。一方、光てこ法を採用して装置の構築が達成されれば、その中で必要に応じて STM や自己検出プローブを動作させることは比較的容易であり、応用に限りはない。具体的な光てこ系の構成と仕様は装置全体の構造に大きく関わるため、第 3 章で斜入射 DP-AFM について、第 4 章で縦入射 DP-AFM について個別に説明し、評価する。

## 2.2 試料・プローブ駆動機構

試料・プローブの駆動機構は、MP-AFM の装置構造をシングルプローブの AFM から大きく変える要素のひとつである。シングルプローブの AFM においては探針と試料の 2 物体の相対位置を可変とするために、どちらか一方のみが駆動機構を有し、他方は固定されている。特に光てこ法など光学的な変位検出手法を採用する場合には、カンチレバーと光学系の位置関係が変化して、検出に影響を及ぼすことを避けるため、プローブを固定し試料側を駆動することが多い。

しかし DP-AFM では、2 つの探針と試料の 3 物体の相対位置を可変とする必要がある。これは 2 物体が駆動機構を有することで達成されるが、本開発装置では 2 つのプローブと試料それぞれを、つまり 3 物体すべてを駆動可能とした。パターン化された測定のみでなく、多様な測定動作を実現しうる汎用的な装置とするためである。例えば、2 つの探針で同時に AFM 像を取得し、探針位置関係を認識するためには、互いに特性の完全に一致しないプローブのスキャナ (scanner) で両プローブをそれぞれ走査するよりも、試料を走査することが効率的で、探針間の相互位置を維持できるし、1 探針で試料のある点に局所刺激を印加し、他方の探針で近傍の応答分布をマッピングするような場合は、ひとつのプローブと試料を固定し、もう一方のプローブを走査するのがよい。また、場合によっては刺激印加プローブと計測プローブを変更して入出力関係を入れ替えることも想定される。よって、プローブおよび試料を  $xyz$  軸方向にそれぞれ独立に駆動することで、走査や測定位置変更などが可能である構成が望ましい。

本節では、AFM に関連する精密位置決め技術について概説し、本研究で開発した 2 つの DP-AFM システムで共通して用いた駆動機構としてチューブスキャナ (tube scanner) と慣性駆動スライダについて原理と特徴を述べる。

### 2.2.1 精密位置決め技術の概要

近年の、加工機、計測機器、半導体製造装置などの高精度化に伴い、精密位置決め技術は発展を遂げてきた。他方、それらの位置決め技術はナノテクノロジーの進展においても無くてはならないものとなっている。位置決め系の構成は物体を移動させる

表 2.2: 精密位置決め系の機構例と誤差要素

構成要素	誤差要素	機構例
アクチュエータ	発熱, 電氣的ノイズ ヒステリシス 駆動電圧の変動 温度上昇による性能変化	サーボモータ ステッピングモータ ボイスコイル 圧電アクチュエータ
伝達用要素	熱膨張, バックラッシュ, 剛性不足と変動 摩擦抵抗と変動, 摩耗, 要素自体の振動 慣性質量, 異物による振動, 組立精度	歯車列 送りねじ ラック&ピニオン
案内用要素	案内精度, 熱膨張, ガタ 剛性不足と変動, 摩擦抵抗と変動 スティックスリップ発生, 摩耗, 圧痕発生 異物による振動, 組立精度	すべり案内 磁気案内 平行ばね

外力を発生させる「アクチュエータ」と、その外力を物体に伝えるための「伝達用要素」、物体を所定の軌跡に沿って移動させるための「案内用要素」からなる。さらに、駆動対象（ステージ）の変位を検出し、フィードバック制御するクローズドループ制御が行われる場合もあり、一部の AFM にも採用されている [162, 163]。

AFM における駆動機構で重要な点としては、位置決め精度、最大駆動幅はもちろんのこと、速度、発熱、バックラッシュの有無などがあり、探針と試料の思わぬ衝突を避けるためにも、測定結果を正しく解釈するためにも各特徴を理解した上で用いる必要がある。AFM に関連する精密位置決め系の機構例と誤差要素を表 2.2 にまとめる [164]。AFM における位置決め精度、分解能向上のためにもこれらの要因を低減するよう努めることが有効である。

## 2.2.2 圧電アクチュエータの特徴

微細なスケールの位置決めと、高速応答が必要な AFM の走査やフィードバック駆動には圧電アクチュエータが主に用いられる。各種電気式アクチュエータを微小変位制御性という観点からまとめたものを表 2.3 に示す [165]。空気圧、油圧式を含めた従来のアクチュエータに比べて、圧電アクチュエータは小型で応答が速く、高分解能、高パワー/ウエイト比であるといった特徴から、近年広く利用されている。圧電アクチュエータは駆動しても素子部に熱の発生がなく、装置の熱ドリフトを抑えられるのも AFM 装置にとって有利な点である。

本研究においても、駆動機構のうち試料微動機構、プローブ駆動機構に圧電アクチュエータを用いたが、一方で、圧電アクチュエータの駆動特性にはヒステリシスや非線

表 2.3: アクチュエータの微小変位制御性の目安

名称	変位レンジ	変位精度	発生力	応答速度
AC サーボモータ	回転	1 分	30 Nm	100 ms
DC サーボモータ	回転	1 分	200 Nm	10 ms
ステッピングモータ	1,000 mm	10 $\mu\text{m}$	300 N	100 ms
ボイスコイル	1 mm	0.1 $\mu\text{m}$	300 N	1 ms
圧電アクチュエータ	100 $\mu\text{m}$	0.01 $\mu\text{m}$	30 N/mm <sup>2</sup>	0.1 ms
超音波モータ	回転	1 分	1 Nm	1 ms

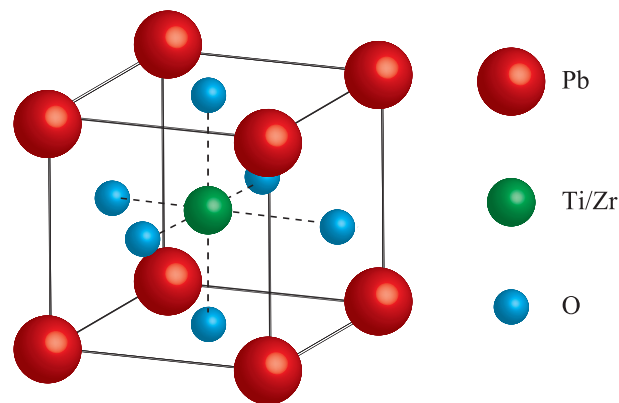


図 2.15: ペロブスカイト型結晶構造

形性、クリープ (creep) 現象があり、AFM 動作にも深く影響している。取得した AFM 像の解釈のためにも、理解が不可欠である。

以下に、圧電セラミックスの圧電性発現原理と考慮すべき特徴を述べる。現在最も広く用いられている圧電セラミックスは PZT である。1950 年代初めに Shirane らによって発表されたのが始まりであり [166–168]、その後精力的に研究され、実用化された。強誘電体のチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) と反強誘電体のジルコン酸鉛 ( $\text{PbZrO}_3$ ) の固溶体であり、2 成分の混合比を変えることによって圧電、誘電、弾性などの諸特性をコントロールできる。PZT は図 2.15 に示したペロブスカイト型の結晶構造を持ち、結晶対称性の高い高温相から降温するにつれて中心対称性を持たない強誘電相へと相転移する。キュリー点はおよそ 320  $^{\circ}\text{C}$  付近にあり、それ以下の温度では安定である。電界印加時に電界方向に平行な変位力が生じる縦モード、垂直な変位力を生じる横モード、電界方向に水平または垂直方向の厚み滑り力を生じる剪断 (シアー: shear) モードがある。

抗電界が 10 kV/cm よりも大きいものはハード系圧電材料と呼ばれ、電界誘起歪み



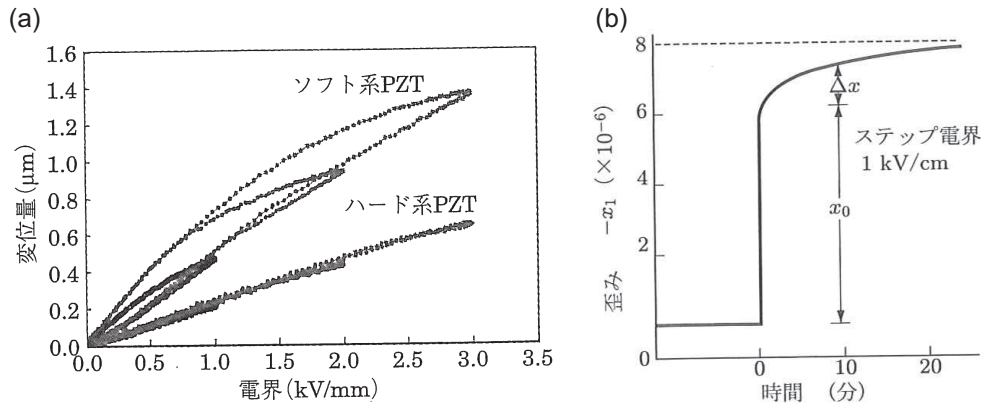


図 2.16: ソフト系およびハード系 PZT セラミックスの電界誘起歪み曲線 (a) [169] と PZT のクリープ特性 (b) [165]

の直線性は比較的良好だが、歪み量自体はあまり大きくない。一方、抗電界が  $1 \text{ kV/cm}$  から  $10 \text{ kV/cm}$  程度のものをソフト系圧電材料と呼び、電界誘起歪みは比較的大きいが、履歴が大きい傾向にある。図 2.16(a) にソフト系およびハード系 PZT セラミックスの電界誘起歪み曲線を示す [169]。

PZT は自発分極の領域がそろった領域構造 (ドメイン (domain) 構造) を有する。ドメインには、電界に応答して結晶格子の歪みを引き起こす分極方向のもの ( $180^\circ$  ドメイン) と、その他の方向 (非  $180^\circ$  ドメイン) のものが存在し、ドメイン境界は外部からの電界や応力により移動して、圧電セラミックスの物性に大きな影響を及ぼすことが知られている。圧電セラミックスへの電界印加による電界誘起歪みは、「結晶格子の歪み」と「ドメイン境界の移動」からなり、後者は高い電界領域で顕著で、一般に電界強度には比例しない [169]。従って、この「ドメイン境界の移動」や「非  $180^\circ$  ドメインの挙動」が非線形性やヒステリシスの原因とされる。

AFM 走査において非線形性やヒステリシスの発現は得られる像の歪みや誤差となって現れる。例えば、スキャナの 1 軸に三角波を印加して同一直線上を往復動作させる場合には、ヒステリシスの影響で往路と復路が一致しない。また、非線形性のため、印加する三角波の振幅を増大しても、走査範囲は完全に比例しては増大せず、結果的に圧電定数が走査範囲の大きさによって一様でない。そこで市販の AFM 装置では一般に、個々のスキャナの特性を事前に測定し、それを補償する走査信号が用いられる。

加えて、ドメイン壁の移動応答速度に律速され、図 2.16(b) に示したように [165]、定電圧印加時に遅れて徐々に変位量が変化するクリープ現象が生じる。クリープ現象によって、急激な位置変化直後に行う走査では、AFM 像に歪みが現れる。一例として、図 2.17 に示したのは、圧電アクチュエータをスキャナとして用いた装置で、試料位置を走査開始点へ急激に変化させ、その直後に走査を開始して得た AFM 像である。観察対象として用いたのは、アドレスパターンサンプルと呼ぶ標準試料である。試料



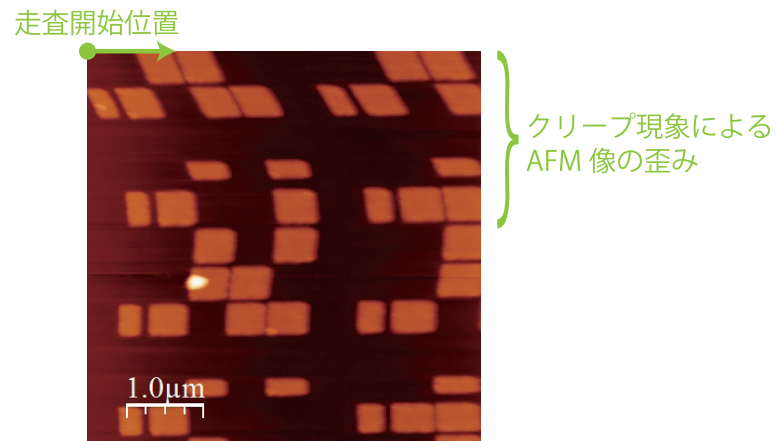


図 2.17: アドレスパターンサンプルの AFM 像; クリープ現象により歪みが見られる

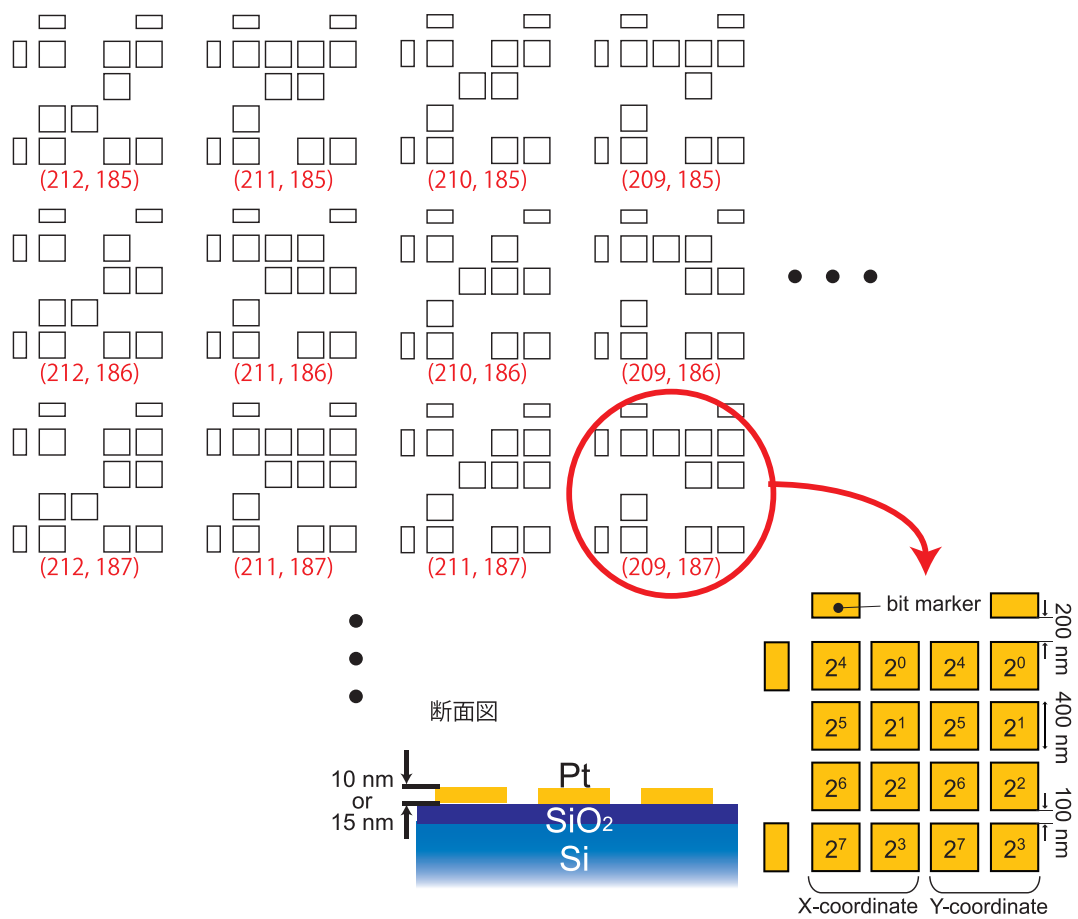


図 2.18: アドレスパターンサンプルの構造

構造を図 2.18 に示す。サンプル中の位置情報を表す凹凸パターンを、電子線描画により作製してある。Pt 薄膜のアイランドの有無がビットとして  $xy$  座標を 2 進数で表示している [141]。各プローブで取得した探針の位置情報を比較することで互いの距離を算出できる。また、図形パターンをスケールとして用いることもできる。膜厚は 10 nm ないし 15 nm のものを用いた。図 2.17 の AFM 走査の前半に、走査前の位置変化に対するクリープ現象が現れ、正方形のパターンが平行四辺形に観察されている。このようなクリープ現象を防ぐため、急激な変位は避けるべきである。

### 2.2.3 DP-AFM における各駆動機構の用途

本研究で開発した DP-AFM では、試料の微動機構としてモータ駆動ステージとチューブスキャナを、プローブ駆動機構として慣性駆動スライダとプローブ用圧電スキャナを用いた。各用途を表 2.4 に示す。主な動作は、観察位置を決めるための  $xy$  軸方向への調整、観察に先立ち探針を試料へ  $1\ \mu\text{m}$  まで接近させる粗動アプローチ、表面形状像を取得する際の  $xy$  軸方向への走査、探針 - 試料間距離を一定に保つ  $z$  軸方向へのフィードバック制御である。表 2.4 中にある駆動機構の内、試料のモータ駆動ステージとプローブ用のスキャナは第 4 章で説明する縦入射 DP-AFM システムに限って導入した。

以下に試料駆動チューブスキャナ、プローブの慣性駆動スライダについて、原理と構成の詳細、仕様を述べる。

### 2.2.4 試料微動機構として チューブスキャナの原理と特徴

試料の微動、走査はチューブスキャナと呼ばれる円筒形圧電セラミックによって行う。チューブスキャナはその剛性と応答速度の速さから SPM のスキャナとして採用され [170]、市販の AFM 装置でも多く用いられている。図 2.19 はその動作原理を示した模式図である。試料は円筒上面に固定する。チューブスキャナでは円筒内面の内側電極に対し、外面の各電極へ電圧を印加する。 $Z$  電極は外面を一周しており、例えば正電圧印加で円筒長さが縮み、負電圧印加で円筒長さが伸びる。また、 $XY$  電極は外周を 4 分割しており、対向 2 電極でそれぞれ  $X$  電極、 $Y$  電極の組をつくる。 $X$  電極の片方に正電圧、もう片方に負電極を印加することにより円筒が湾曲し、その結果、上面の試料は  $x$  軸方向に振れる。実際には、対向面の分極方向を互いに逆にすることによって、両電極に同極性の電圧を印加して駆動可能とする場合が多い。図 2.19 から分かるように、試料面の動きは平行移動ではなく、駆動量が大きくなるほど高さ方向 ( $z$  軸方向) にも変位し、3 次元的な動きとなる [171]。その結果、取得した AFM 像に対しても、特に大面積を走査した場合には 3 次元的な湾曲が生じ補正が必要である。

表 2.4: 駆動系とその主な用途

駆動対称	駆動機構	主な用途
試料	XY ステージ ( $xy$ )	試料基板中の測定対象位置を探針の観察可能域に移動する (粗動アプローチ前)
	チューブスキャナ ( $xy$ )	試料走査
	チューブスキャナ ( $z$ )	試料フィードバックによる AFM 観察 フォースカーブ取得 <sup>a</sup>
プローブ	慣性駆動スライダ ( $xy$ )	探針位置調整 探針相対位置変更
	慣性駆動スライダ ( $z$ )	粗動アプローチ 探針 - 試料間距離調整
	プローブ用スキャナ ( $xy$ )	プローブ走査, 探針位置調整
	プローブ用スキャナ ( $z$ )	粗動アプローチにおけるサーチ運動 フォースカーブ取得 プローブフィードバックによる AFM 観察

<sup>a</sup> フォースカーブ (force curve) は相互作用力を探針 - 試料間距離に対して計測した曲線

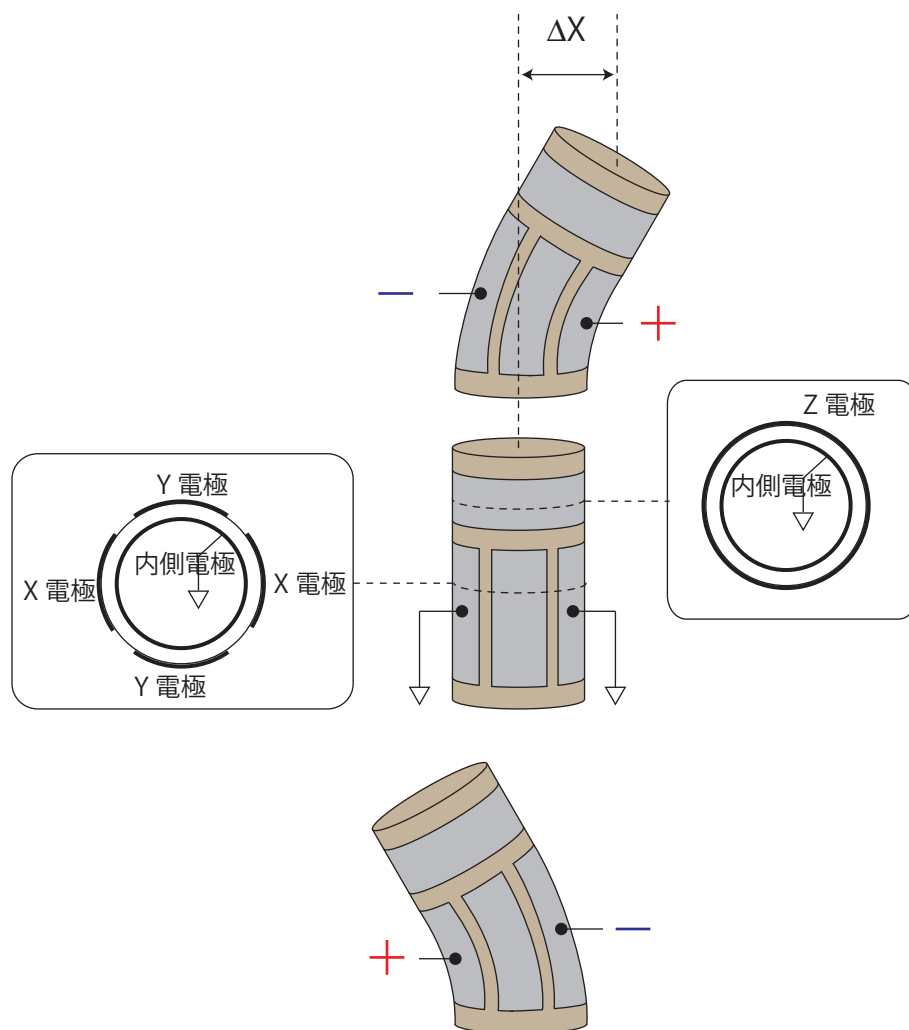


図 2.19: チューブスキャナの動作原理

表 2.5: チューブスキャナに関するパラメータ

$x_{\text{move}}$	チューブスキャナ X 電極上端での $x$ 軸方向発生変位
$X_{\text{move}}, Y_{\text{move}}$	サンプル表面での $x, y$ 軸方向発生変位
$Z_{\text{move}}$	$z$ 軸方向発生変位
$L_x$	X 電極の長さ
$L_z$	Z 電極の長さ
$V$	電極への印加電圧
$d_{31}$	圧電定数 (C <sub>82</sub> 材)
$D_{\text{scanner}}$	内径
$t_{\text{scanner}}$	厚さ
$h_{\text{sample}}$	X 電極上端からサンプル表面までの高さ

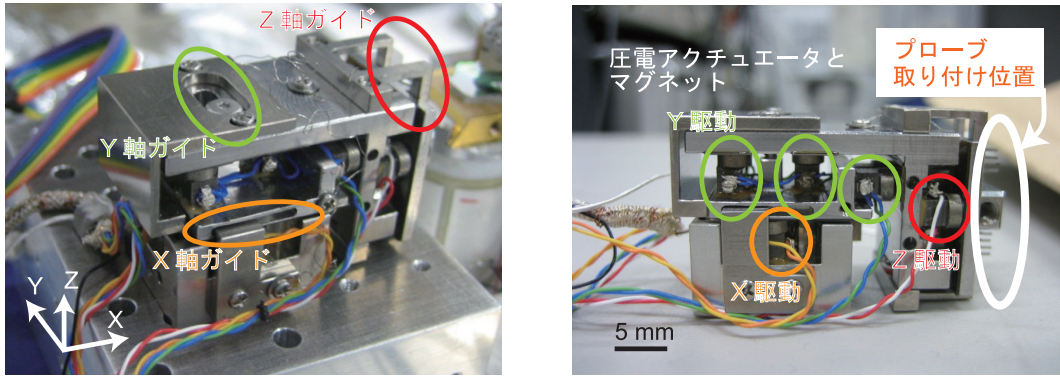


図 2.20: スライダー本体の写真; 内部に積層ピエゾが見える

試料がチューブスキャナで  $x, y, z$  軸方向に駆動される幅、 $X, Y, Z$  はそれぞれ以下の式、

$$x_{\text{move}} = d_{31} \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \frac{L_x^2}{D_{\text{scanner}} t_{\text{scanner}}} V \quad (2.9)$$

$$Y_{\text{move}} = X_{\text{move}} = x_{\text{move}} \left( 1 + \frac{2h_{\text{sample}}}{L_x} \right) \quad (2.10)$$

$$Z_{\text{move}} = d_{31} \frac{L_z}{t_{\text{scanner}}} V \quad (2.11)$$

によって求められる [172]。ここで各パラメータの意味は表 3.1 の通りである。チューブスキャナおよび XY 電極が長くなれば走査範囲が広がるが、一方で電圧ノイズをより大きな変位に増幅したり、剛性が低下したりするため、高分解能観察のためには短いチューブスキャナが用いられる。

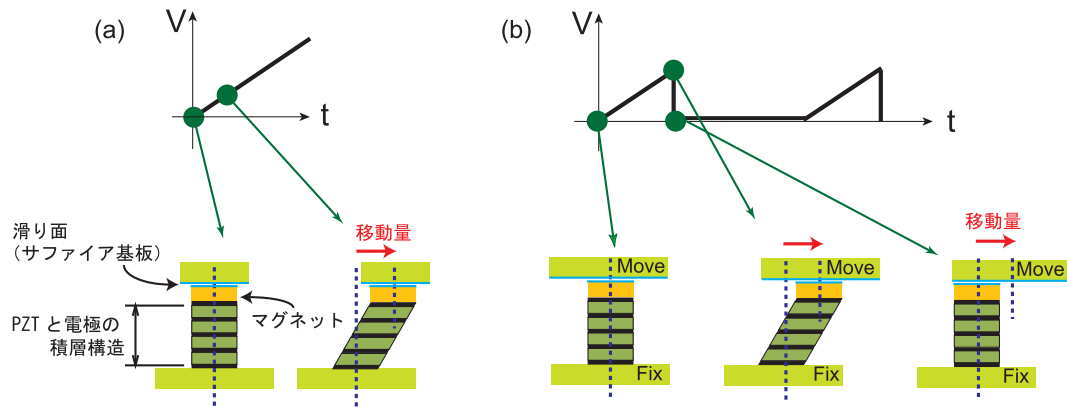


図 2.21: 印加電圧とプローブ動作の対応: DC 動作モード (a) と慣性駆動モード (b)

### 2.2.5 プローブ粗動機構として 慣性駆動スライダの原理と特徴

プローブの粗動機構には慣性駆動スライダ (ユニソク製 UMP-1000) を用いた。使用にあたってはプローブ取り付け部を改造した。本スライダには剪断モードを利用する積層圧電アクチュエータが内蔵されており、慣性駆動により可動部をステップ移動させることができる。スライダの写真を図 2.20 に示す。3 軸方向の駆動機構であるにもかかわらず、大変小型であるのが特徴である。内部に、1 軸あたり 5 つの圧電アクチュエータが配置されている。 $xyz$  軸方向にそれぞれガイドが設けられているが拘束力は小さく、外力に対する抵抗力もマグネットによるもののみで大変小さい。位置決め機構においては一般的に、ガイドの拘束力、抵抗力ともに大きいことが望まれるが、ナノプローブの位置決めに関しては、反発力は探針先端が受ける大変微小なものであるため、このような機構が利用できるのである。可動幅は  $xy$  軸方向にそれぞれ 5 mm、 $z$  軸方向に 2 mm となっている。

本スライダでは図 2.21 に示すように印加する電圧パターンによって、連続的で微小な駆動を行う DC モードとステップ移動を行う慣性駆動モードの二種類の動作が可能である。圧電アクチュエータは印加電界にほぼ比例して、電界と直交する方向の変位を引き起こす。ここで、連続的な DC 電圧を印加し、ある一定電圧を保てば、対応する変位量を保ったまま静止させることができる。一方、慣性駆動モードでは図 2.21(b) のような鋸パルス電圧を印加する。可動部は急峻な立ち下がり電圧には応答できず、ピーク位置に取り残されることになる。このパルスを繰り返し印加することで、広範囲で駆動ができる。慣性駆動モードはプローブ取り付け作業前後の大幅な移動、粗動アプローチおよびアプローチ後の探針位置変更に用いる。一方、DC モードは探針位置の微調整のほか、プローブ走査による AFM 観察に用いる事ができる。

慣性駆動では、パルスによって生じる慣性力、つまり加速度が動作にとって重要である [173]。図 2.22 に 2 種類のパルス波形と加速度の関係を示した。図 2.22(a) は直



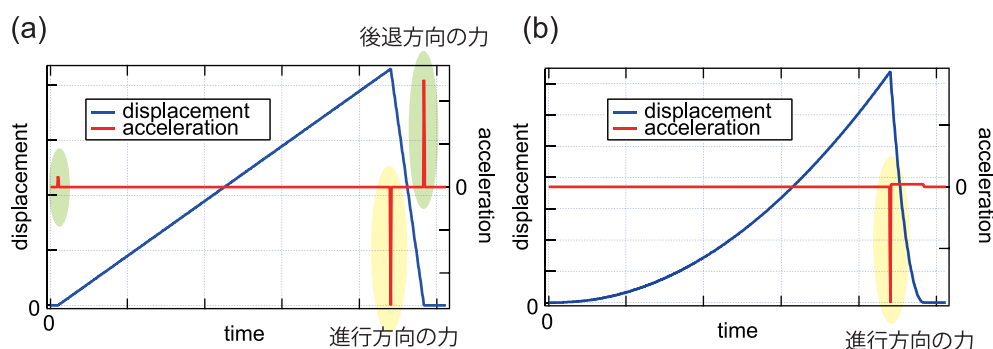


図 2.22: 慣性駆動パルスによる変位置及び発生加速度: 直線的な波形 (a) と 2 次曲線の波形 (b)

線的な立ち上がり、立ち下がりに伴う単純な鋸パルスで、折り返し部だけでなく、パルスの初めと終わりに逆方向の加速度が生じる。一方、図 2.22(b) では、立ち上がり、立ち下がり を 2 次関数曲線とすることで、本来意図する折り返し時のみの加速度発生となる。図 2.22(a)(b) の各パルスを用いて、複数回のパルス印加に対する駆動量を調べた。パルス出力には任意波形出力可能なファンクションジェネレーター (Tektronix AFG3022B) を、変位測定には非接触変位計 (IWATSU 製 ST-3512) を用いた。高圧アンプでの増幅後のパルス振幅は 150 V、パルス幅は 1 ms とした。結果を図 2.23 に示す。直線的な波形では、パルスの極性を反転させているにもかかわらず、同一方向へ進み続けるという現象が起こった。一方、2 次曲線の波形ではパルス極性の反転へ応答して駆動方向が変化した。本システムでは National Instruments 製 LabView をベースとした自作コントローラにより、後者の形状のパルスを発生させて用いることとした。なお、駆動時には他の軸方向へも含めて、意図しない振動的な変位が起こりえるため、慣性駆動モードを使用する際は、探針 - 試料間をフィードバック可動域での最大まで遠ざけ、退避させておくことが望ましい。

慣性駆動モードでは、慣性力とすべり面の摩擦力のバランスがその動作精度に大きく影響する。実際に、摩擦低減のためのサファイア基板に生じたキズや欠け、異物の進入により制御製の低下が見られた。また、 $z$  軸方向の駆動に関しては可動部の質量にも依存するため、プローブホルダなどの設計時には軽量化に努めて負荷を減らす必要がある。

## 2.3 制御系・コントローラの構成

ここでは、DP-AFM システムのために作製し、使用した AFM 制御系について説明する。制御系では探針変位検出信号から AM もしくは FM 検出を行い、それらを制御量としてフィードバック制御を行う。AFM および KFM のフィードバック制御系の信

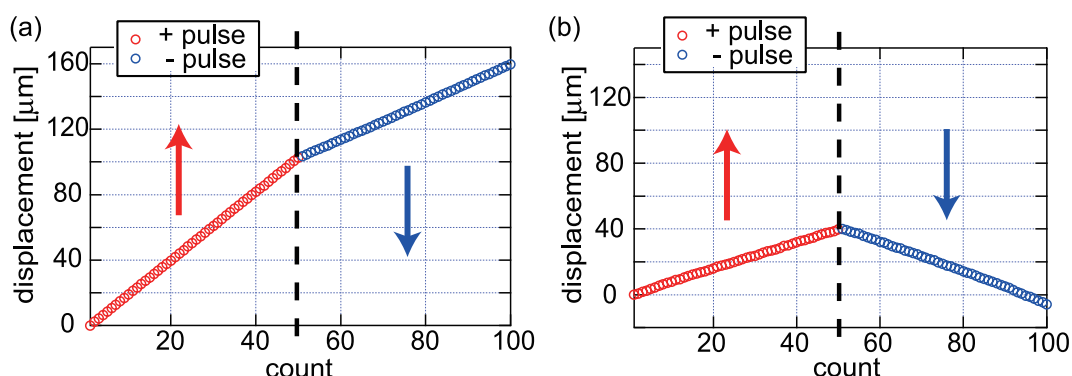


図 2.23: パルス印加回数に対するスライダ駆動量: 直線的な波形 (a) と 2 次曲線の波形 (b) による駆動

号の流れと本システムとの対応を図 2.24 に示す。AM/FM 検出器と各フィードバック回路について小節 2.3.1 で説明する。

また、入出力インターフェイスとコンピュータからなる SPM コントローラが、走査信号出力と画像の構成を担う。用いた SPM コントローラとオートアプローチプロトコルについて小節 2.3.2 で述べる。

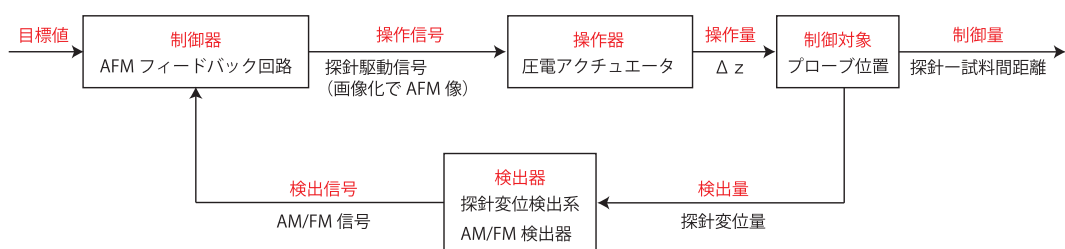
### 2.3.1 AM/FM 検出器とフィードバック回路

AM/FM 検出器はカンチレバーの変位信号から振幅もしくは周波数に対応した DC 信号 (AM/FM 信号) を出力するものであり、ダイナミックモード AFM 動作に用いる。作製した AM/FM 検出器は AM/FM スwitch によって AM 検出と FM 検出を切り替えて用いることができるもので、AM 動作時の構成を図 2.25(a) に、FM 動作時の構成を図 2.25(b) に示した。

#### AM 検出器の構成

AM 動作時の機能は、「カンチレバーの強制励振」「変位信号 → RMS-DC 変換」である。外部の発振器 (図 2.25(a) 中 “local oscillator”) からカンチレバーの共振周波数近傍の周波数をもつ AC 信号を入力し、ポテンショメーター (potentiometer) で振幅値の設定を行い、励振信号 (同図中 “excitation” より出力) とする。振動した探針の変位信号 (“input” より入力) は、HPF (High Pass Filter) でオフセットを除き、二乗平均をとって RMS-DC 信号を得る (“AM output” より出力)。

(a) AFM 制御



(b) KFM 制御

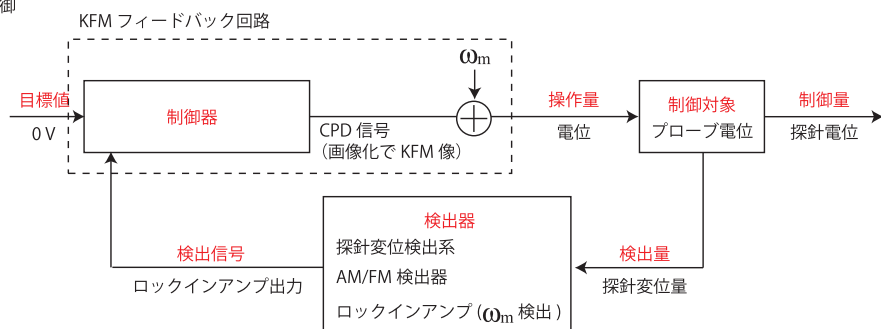


図 2.24: フィードバック制御系の信号の流れと本システムとの対応: AFM 制御 (a), KFM 制御 (b)

## FM 検出器の構成

FM 動作では、「カンチレバーの自励発振」「変位信号 → 周波数信号変換」「振動振幅一定制御」の機能を担う。図 2.25(b) “input” へ入力した探針の変位信号は、AM 動作時と同様 HPF を通り LPF で共振周波数近傍の信号のみを取り出した上で、コンパレーター (comparator) で矩形波 (デジタル信号) へ変換する。その後位相シフター (phase shifter) でカンチレバーの発振条件 (励振信号に対して探針変位が  $90^\circ$  遅れ) へ位相を調節する。最後に、ポテンショメーターで振幅値の設定を行い励振信号として同図中 “excitation” へ出力する。

また、探針変位信号を周波数信号へ変換するために PLL を用いる。温度安定性の高い圧電制御水晶発振器 (Voltage-Controlled Crystal Oscillator: VCXO) を採用しており、数十 kHz から数 MHz に渡る様々なカンチレバーの共振周波数に対して高感度に周波数検出を行うため、4.5 MHz 帯へのヘテロダイン周波数変換を行っている [174]。カンチレバーの共振周波数が初期状態で  $f_0$  のとき、局所発振器から入力する信号の周波数を  $f_1 = 4.5 \text{ MHz} + f_0$  もしくは  $4.5 \text{ MHz} - f_0$  とし、 $f_1 \pm f_0$  に変換する。この信号から BPF (Band Pass Filter) を用いて中間周波数 4.5 MHz 近傍のみを取り出し、コンパレーターで矩形波に変換する。Exclusive OR (EXOR)、LPF、VCXO からなる PLL ではロック状態で、入力信号と同じ周波数の信号が VCXO から出力され、EXOR の 2 つの入力信号はある一定の位相差をもって同期する。このとき “FM-output” からは 2 信号の位相差に比例した信号が出力されるが、これは VCXO の入力信号でもあり、すなわち周波数と線形関係のある DC 信号となっている。VCXO の出力信号をカンチレバーの共振周波数帯に戻し、励振信号に用いることで、自励発振を安定化させることもできる (“phase lock switch” により切り替える)。

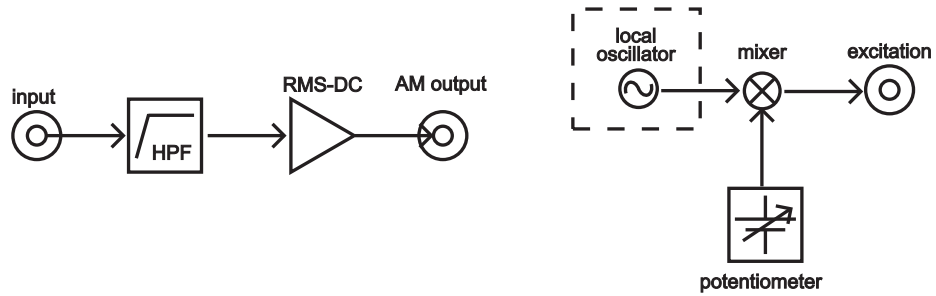
FM 動作において、AGC のオンオフ切り替えができる。オフ状態では一定振幅の励振信号を用いるのに対し、オン状態ではカンチレバーの変位信号の振幅を一定に保つように励振信号の振幅をフィードバック制御する。“dissipation” からは振動振幅を一定にするために必要な励振振幅に対応した DC 信号が出力される。この信号はカンチレバーの振動エネルギーの散逸成分に対応しているため、これを画像化することによってエネルギー散逸像が得られる。

局所発振器には図 2.26 の回路を用いた。ユニバーサルクロックの出力信号周波数をシリアル通信制御し、LabView ベースのコントローラから設定可能で、励振スペクトル取得のための周波数掃引も行う。

## AFM フィードバック回路の構成

本システムでは探針 - 試料間距離を一定に保つ AFM フィードバック制御として、アナログ電子回路による比例積分制御 (PI 制御) を行っている。AFM フィードバック回路の回路図を図 2.27 に示す。同図 “input” への入力信号としてコンタクトモード

(a) AM 動作時



(b) FM 動作時

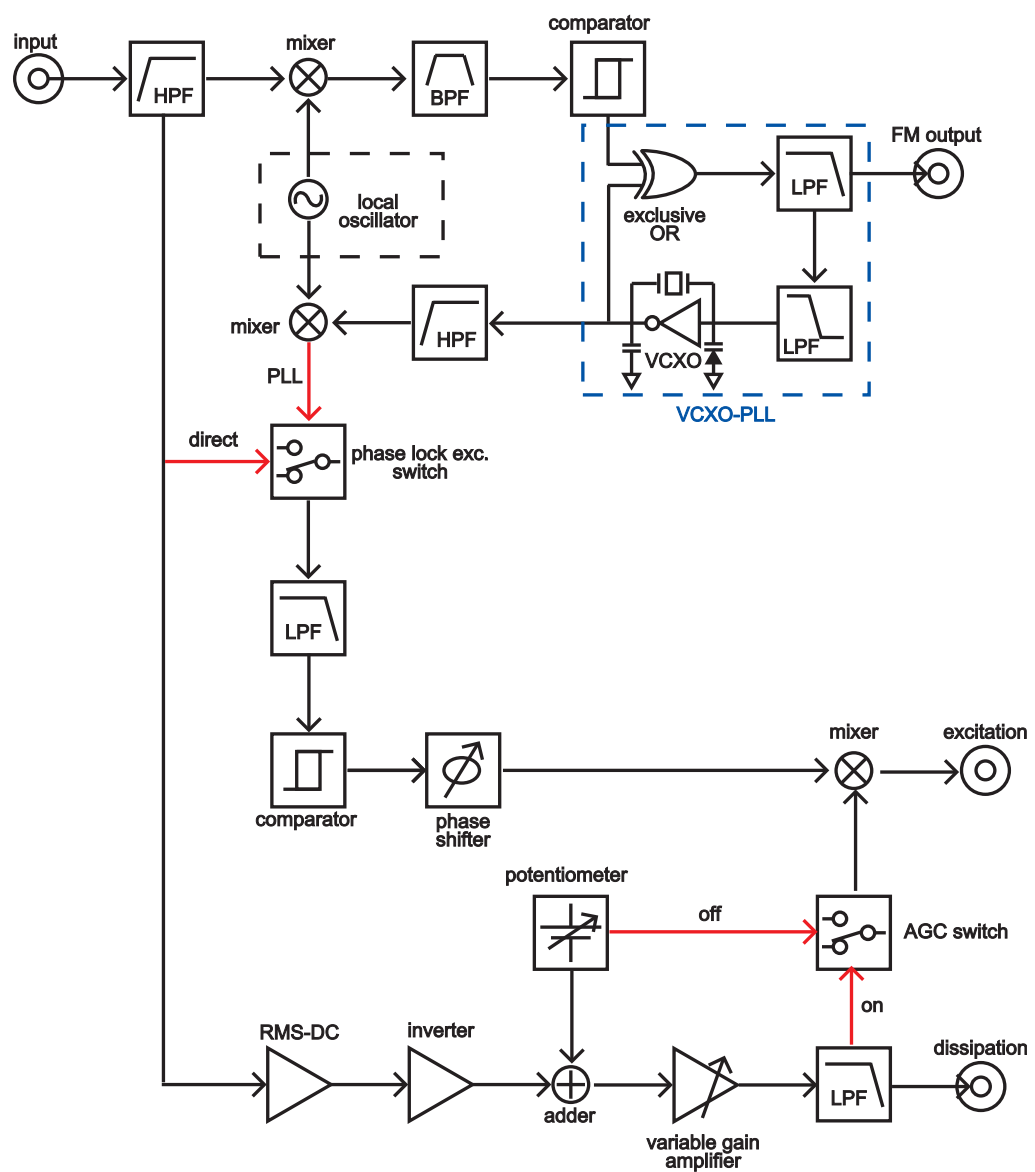


図 2.25: AM/FM 検出器のブロック図: AM 検出 (a), FM 検出 (b)

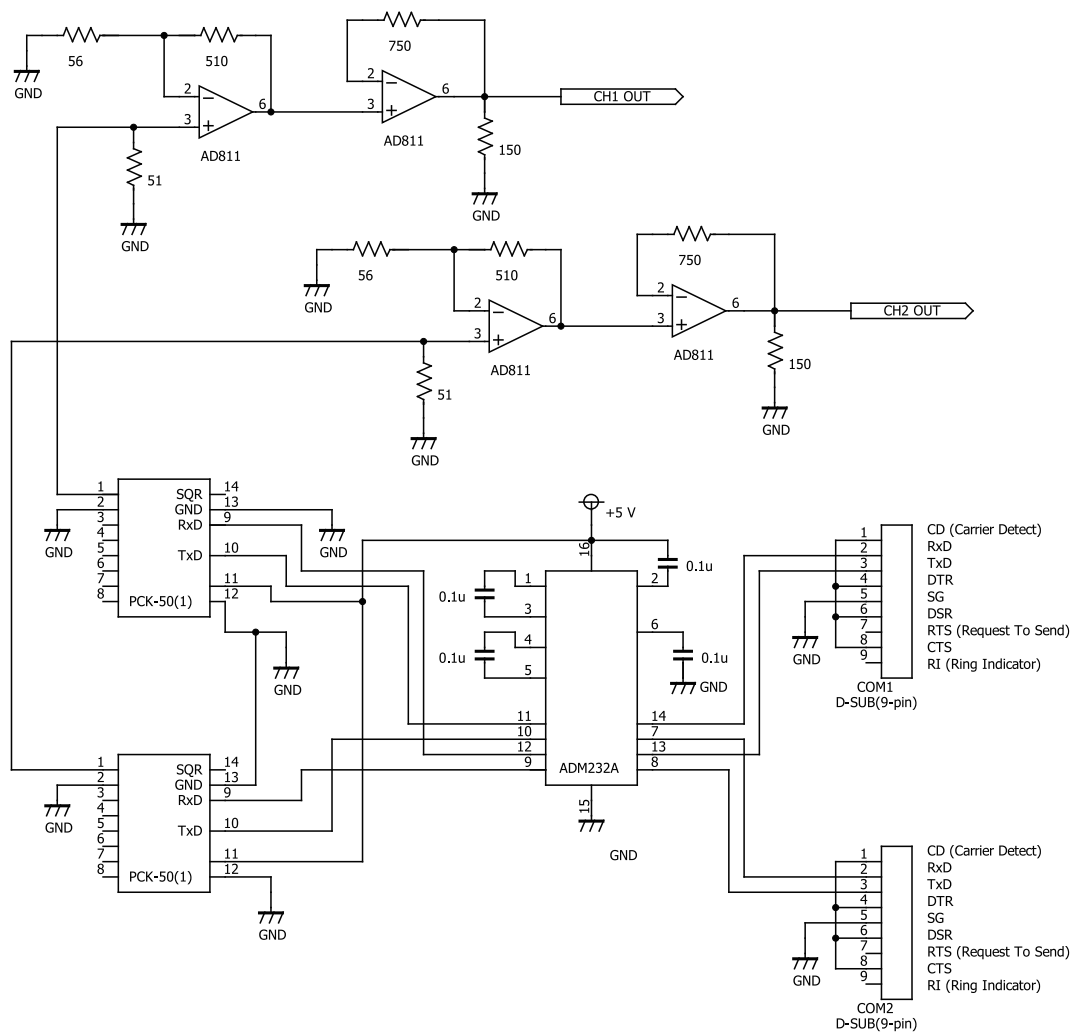


図 2.26: 局所発振器の回路図 (2 チャンネル)



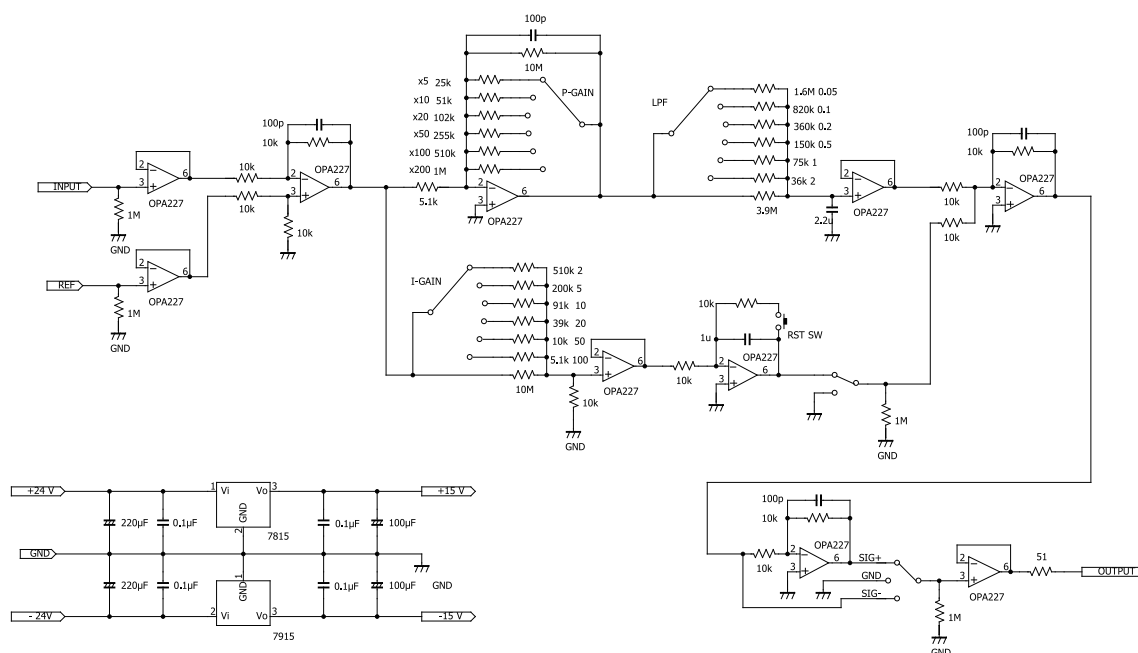


図 2.27: AFM フィードバック回路の回路図

AFM、AM-AFM、FM-AFM においてそれぞれ、探針変位信号、AM 信号、FM 信号を用いる。目標値にあたる DC 信号 (同図中 “ref”) を Tektronix 製 ファンクションジェネレータ AFG310 または AFG2033B から入力し、“output” からの出力信号をプローブ駆動信号とした。フィードバックゲイン (gain) および LPF のパラメータは可変である。プローブ駆動信号を高圧アンプで増幅して圧電アクチュエータ駆動に用いると同時に、SPM コントローラで、走査信号に同期して画像化することにより AFM 像を得る。

## KFM フィードバック回路の構成

本システムでは、各探針と試料の電位をそれぞれ独立に制御できる。電気計測のアプリケーションのひとつとして KFM 機能を導入した。KFM は小節 1.2.3 に述べたように、導電コート探針を用いて静電気力を検出し、試料表面の電位をマッピングする手法である。

KFM 像取得のために作製した KFM フィードバック回路の回路図を図 2.28 に示す。AFM フィードバックと同様に PI 制御を行うが、出力直前で変調信号 (同図中 “AC in” より入力) を加算する点、目標値が常に 0 V である点が主な違いである。変調信号によって変調された探針 - 試料間の静電気力は、FM 信号からロックインアンプ (NF Electronic Instruments 製 LI5640) によって検出され (“input” へ入力)、それを打ち消すようにフィードバック制御した DC 信号 (“CPD out” より出力) を試料の表面電位と



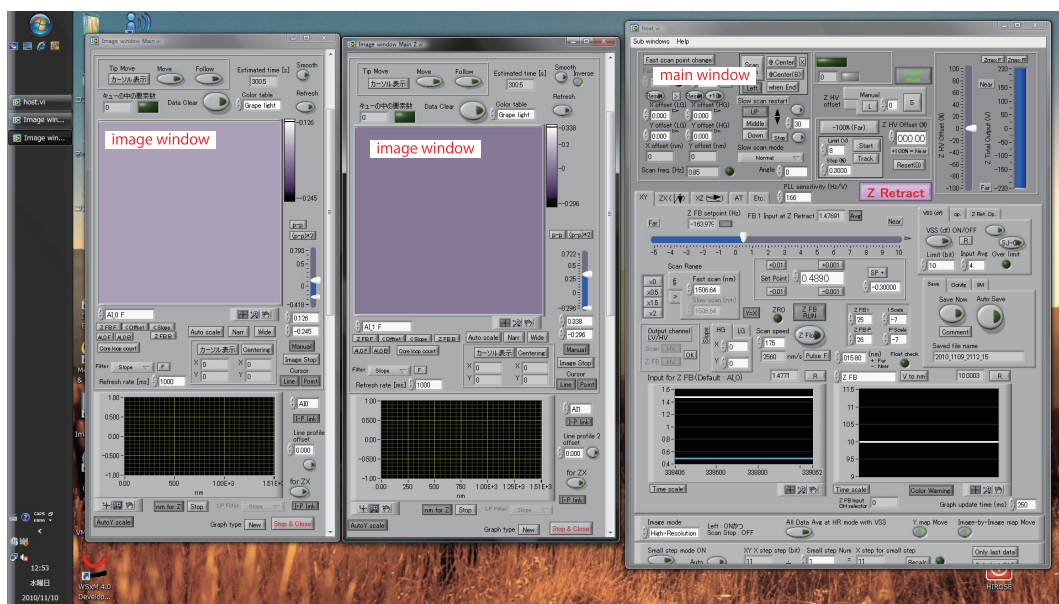


図 2.29: SPM コントローラのコンピュータ画面

して画像化する。フィードバック信号と変調信号を足し合わせた信号を“output”より出力し、探針 - 試料間へ印加する。“DC in”はテスト信号入力用の端子である。

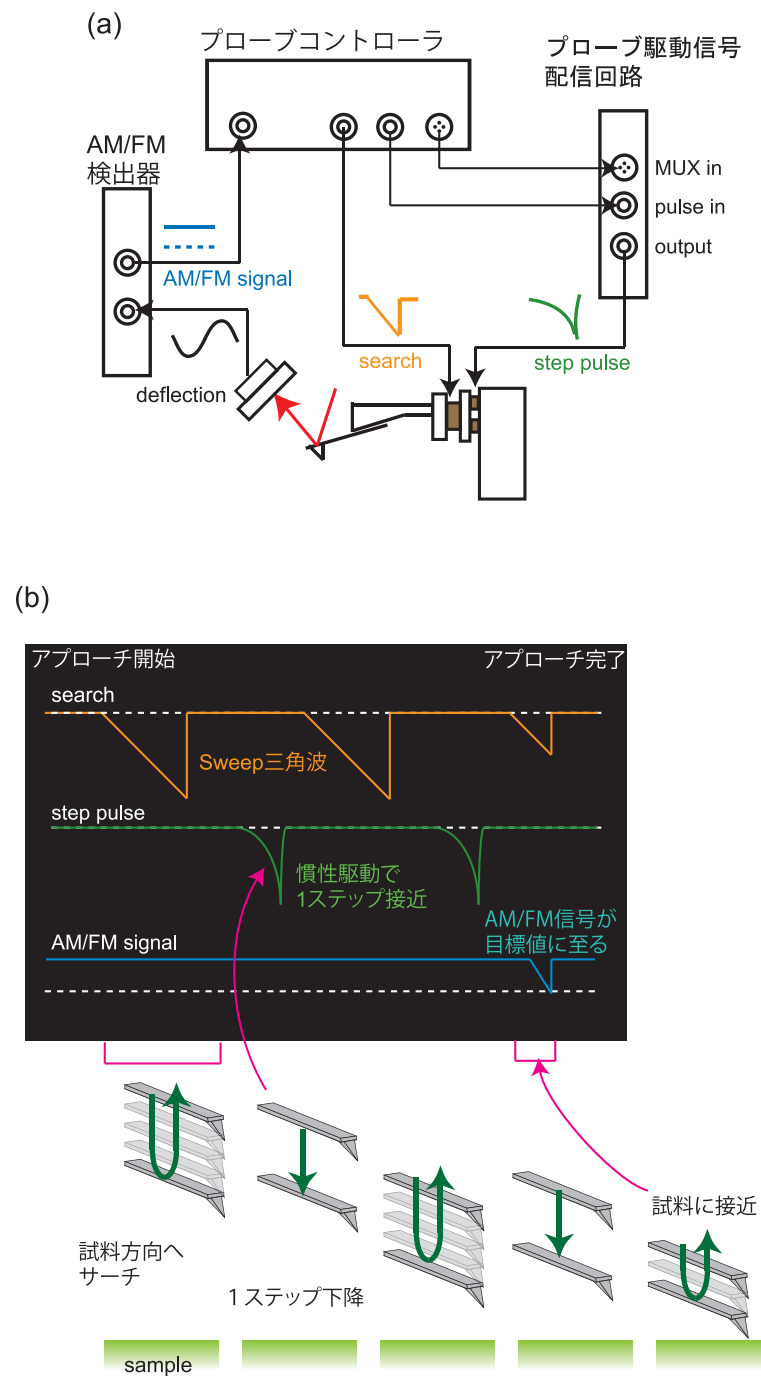
なお、各回路の電源には林栄精器製 BIN 電源 RPN-005-153 を用いた。

### 2.3.2 SPM コントローラとオートアプローチシステム

SPM コントローラは LabView をベースに独自に開発されたシステムを用いた。ハードウェアは Real-time controller として NI-cRIO-9014、FPGA 付シャーシ cRIO-9104、I/O モジュールとして NI-9215 (アナログ入力モジュール) 2 個、NI-9263 (アナログ出力モジュール) 2 個、NI-9403 (デジタル I/O) 1 個 (すべて National Instruments 製) で構成されたものである。コントロール画面を図 2.29 に示す。走査途中にも探針位置の停止、再開、走査範囲変更等が自在に行え、探針位置決めに非常に有効なシステムである。

一方、プローブの慣性駆動スライダ制御パルス出力、局所発振器制御および励振スペクトル取得、粗動アプローチには「プローブコントローラ」と呼ぶ LabView プログラムと National Instruments 製 NPXI-7831 を用いた。

AFM では、プローブと試料の取り付けの後、プローブのフィードバック範囲内つまり  $1\ \mu\text{m}$  以下まで、探針を試料へ接近させる必要がある。この動作を粗動アプローチと呼ぶ。粗動アプローチは AFM 観察に先立って行うもので、探針の損傷は避けなければならない。AFM の開発当初にはマイクロメータを使って手動で行っていたが、探



針の損傷がないアプローチを再現性よく行うために、現在ではほとんどの AFM 装置が自動アプローチ機能を有している。

本 DP-AFM システムで導入した自動粗動アプローチシステムの構成図および各信号のタイミングチャートを図 2.30 に示す。動作は以下の通りである。

1. プロブコントローラから出力したサーチ信号（ランプ波: 300 V, 500 ms）をフィードバック用圧電アクチュエータへ印加し、探針を試料面の方向へスweepする。
2. プロブコントローラでモニタする AM/FM 信号に変化がなければ、慣性駆動スライダの  $z$  軸へ駆動パルスを印加。探針が 1 ステップ試料へ近づく。
3. 手順 1, 2 を繰り返す。
4. 探針が試料へ接近すると、探針が相互作用力を受け、AM/FM 信号が変化する。
5. AM/FM 信号が設定の目標値を下回るとランプ波出力を中断し、アプローチ完了とする。

ここで、サーチ信号による探針スweepは  $1\text{ }\mu\text{m}$ 、慣性駆動の 1 ステップは  $900\text{ nm}$  ( $300\text{ V}$  パルス印加) 以下とした。

## 2.4 本章のまとめ

本章の内容を以下にまとめる。

- 既存の探針変位検出法の原理と特徴を述べた。
- PZT 薄膜カンチレバーおよびピエゾ抵抗カンチレバーについて、検出システムを作製して変位検出性能を評価した。
- 斜入射光てこ法について感度の解析を行った。
- 各探針変位検出法を DP-AFM に採用する際の長所と短所をまとめ、光てこ法の有用性を示した。
- 一般的な精密位置決め技術の要点と圧電アクチュエータの原理、特性について説明した。
- DP-AFM において、試料・プロブの双方を駆動する必要性を述べた。
- DP-AFM に試料微動機構として採用したチューブスキャナの駆動原理を述べた。

- DP-AFM にプローブ粗動機構として採用した慣性駆動スライダの駆動原理を述べた。
- DP-AFM で用いた制御系と SPM コントローラについて説明した。



## 第3章 斜入射光てこ法を用いた DP-AFMシステムの開発

本章では、斜入射光てこ法を用いて開発した DP-AFM システムの構成と基本性能、課題を述べる。さらに、プローブ駆動によって生じる変位検出へのクロストークを、補正する手法についても説明する。

プローブが試料を走査する AFM 主要部を AFM 本体と呼ぶ。特に写真と各部の名称を図 3.1 に示す。赤色と青色の矢印はレーザー光の経路である。ただし図中の色分けは便宜上のもので実際のレーザー光はいずれも赤色である。慣性駆動スライダの可動部にプローブホルダを固定し、2つのプローブに対して斜入射光てこ法による変位検出を適用した。AFM 本体は手動 XY ステージに乗せた上で除振台上に据え付けた。

2つのプローブはそれぞれ Probe1、Probe2 として区別する。写真下側のプローブを Probe1、上側のプローブを Probe2 と呼び、各プローブ動作のための制御系や駆動系も 1 と 2 の区別を設ける。原則としてそれらの組み合わせはすべて固定して用い、プローブによる機能や性能の差異は設けずに同等のものとして構築した。

### 3.1 探針変位検出系

#### 3.1.1 光学系の構成

斜入射光てこ法の導入のため、小節 2.1.6 に示した 3 次元位置関係に従って LD、PD を配置するよう AFM ステージを設計した。カンチレバーに対するレーザー光の入射方向はおおよそ図 3.2 に示した通りである。ただしここでは試料面を  $xy$  平面としており、図 2.14 とは表示が異なっている。本システムの構成は図 2.14 の極座標系での  $(r, \theta, \varphi) = (50 \text{ nm}, 31^\circ, 66^\circ)$  に相当する。パラメータの設定にはレーザー光が 2 つのチップに遮られずカンチレバー背面へ届く条件のもとで、可能な限り浅い入射角をとった。入射角を浅くすることで、上部に対物レンズ配置のための空間を大きく残すためである。LD はあおり機構に固定し、カンチレバーへの光路調整を可能とする一方、PD は水平方向および  $z$  軸方向の二軸ステージ上に固定し、位置調整を行うこととした。レーザー光フォーカス用のレンズにはコリメートレンズとフォーカスレンズが一体となった Thorlabs 製 C230260P-B を用いた。

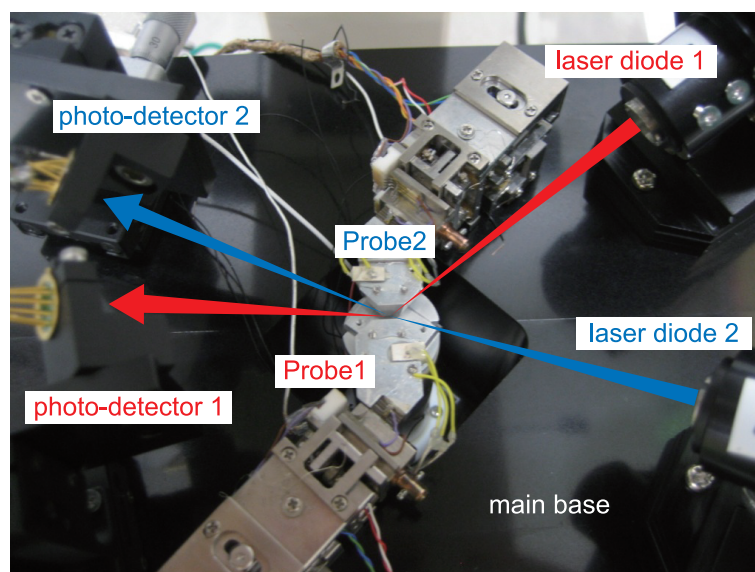


図 3.1: 斜入射 DP-AFM 本体の写真と各部の名称

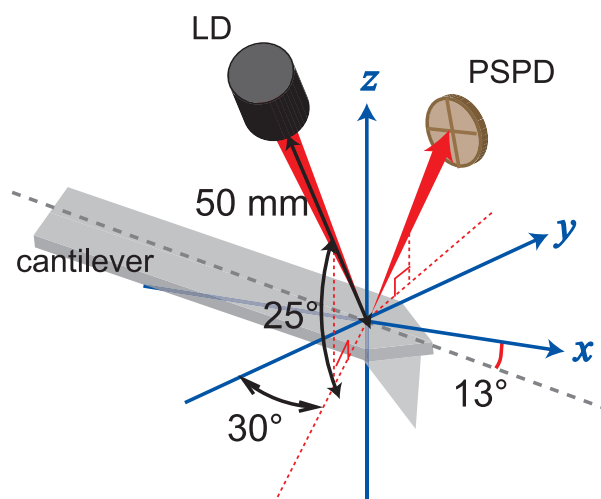


図 3.2: 変位検出系の設計パラメータ

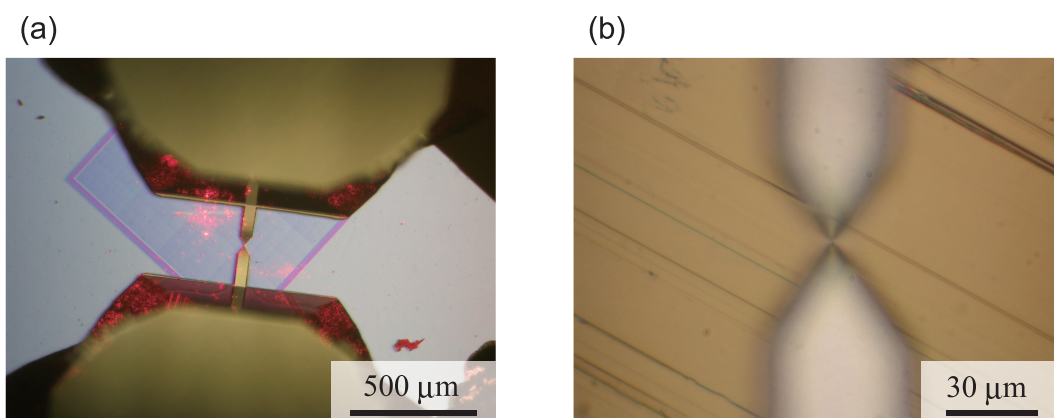


図 3.3: 2つのプローブの光学顕微鏡像: 5倍の対物レンズで観察 (a), 50倍の対物レンズで観察 (b)

斜入射光でこの法の導入によりプローブ上部に大きな空間を確保でき、高倍率の光学顕微鏡観察対物レンズの導入が実現した。本システムでは倍率5倍の対物レンズ Olympus 製 MDPlan 5(WD: Working Distance: 20 mm, NA: Numerical Aperture: 0.1) と50倍の対物レンズ SLMPlan 50×(WD: 18 mm, NA: 0.35) の2種をレボルバで切替可能とした。AFM本体のベース(図 3.1 中の main base)の下に設けたXYステージにより、試料ステージ上の任意の位置に光学顕微鏡の視野を調整できる。各対物レンズを用いて観察した2つのプローブの光学顕微鏡像を図 3.3 に示す。ハーフミラーなどを介さないため非常に鮮明に観察できており、50倍レンズでの分解能は1 μm ほどである。よってAFMで走査できる範囲よりも小さい領域へ2つの探針を配置できる。粗動アプローチに先立ち、視野の広い5倍レンズで観察しながらプローブを大まかに観察位置まで運び、50倍レンズでさらに詳細に確認しながら探針の初期位置を決める。

### 3.1.2 レーザー駆動回路と検出回路の構成

LD 駆動回路では戻り光ノイズ低減のために、レーザー駆動電流を高周波で変調しコヒーレンス (coherence) を低下させる高周波 (RF: Radio Frequency) 重畳法を採用した。Thorlabs 製 LD コントローラ IP500 に、図 3.4 に示す高周波重畳回路を付加して用いた。高周波重畳法は光ディスク・ビデオディスクの、ピックアップ用レーザーの戻り光ノイズ特性を改善するために開発されたもので [175–177]、AFM における変位検出系ノイズの低減にも有効である [178, 179]。

PD に入射したレーザーパワーによって各セグメントから電流出力が生じる。電流信号はPD 近傍に配置した図 3.5 のプリアンプ (I–V コンバータ) により電圧変換し、さらに図 3.6 に示したPD アンプで変位検出信号に変換する。PD アンプでは、SUM 信号、A–B 信号、C–D 信号の三種類の信号が出力される。斜入射光でこの法ではカン

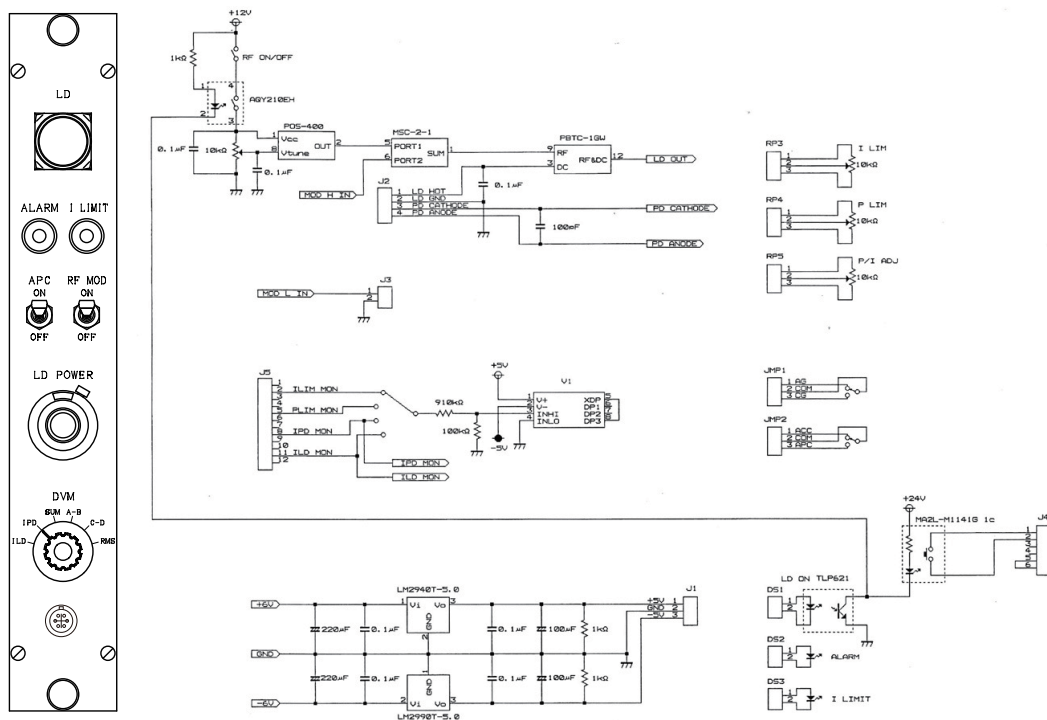


図 3.4: LD 駆動回路のフロントパネルおよび高周波重畳機能付加部分の回路図

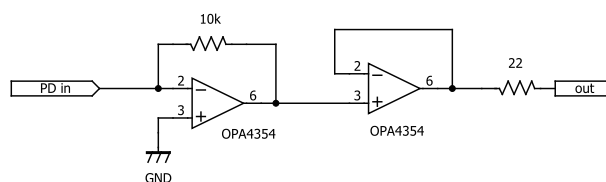


図 3.5: PD 出力信号プリアンプの回路図 (1 セグメント分)

チレバーのたわみによる PD 上のレーザースポット変位方向は主に左右方向となるため、C-D 信号を探針変位信号として用いた。

### 3.1.3 探針変位検出系の評価

本システム上で取得したカンチレバーの熱振動ノイズスペクトルを図 3.7 に示す。用いたプローブは NanoWorld AG 製 NCHR である。小節 2.1.2 の piezo 抵抗カンチレバーの場合と同様の方法で、ばね定数は  $45 \text{ N/m}$  と仮定して算出した検出系のノイズ密度は  $34 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  であり、自己検出プローブと比較して大幅なノイズ低減を確認した。また、図 3.8 は市販の AFM 装置の例としてセイコーインスツルメンツ製 SPA300 で計測したカンチレバーの熱振動ノイズスペクトルである。検出系のノイズ密度は  $288 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  であり、一般的な光てこ検出系と比較しても高周波重畳法を導入した本システムで低ノイズ化ができていと分かる。

## 3.2 試料・プローブ駆動系

### 3.2.1 プローブホルダの構造

作製したプローブホルダの写真と構造模式図を図 3.9 に示す。プローブホルダをジグで慣性駆動スライダへ固定し、カンチレバーを試料ステージ上の中央部へ配置する。アルミ製の母材に対しカバーガラスで絶縁した上でカンチレバー励振用の PZT を接着した。母材にはプローブバイアスを印加する配線を行い、母材を介して電圧印加、電流取得を行う。また、プローブホルダの根本には AFM フィードバック用の剪断モード積層圧電アクチュエータが内蔵され、プローブを  $z$  軸方向に駆動できる。

AFM ではプローブホルダの固定機構やチップ部が試料面へ接触してしまわないように、プローブを試料面に対して  $10^\circ$  から  $15^\circ$  程度傾けて取り付ける必要がある。この角度はレーザー光の反射方向を決めるため、装置開発の上で正確に規定しておかなければならない。さらに DP-AFM の場合には、探針同士の近接距離にも関わるためより深い検討が必要である。プローブには NanoWorld AG 製 ATEC シリーズを使用を想定して検討する。一般的な市販プローブでは図 3.10(a) の様に探針がカンチレバー先端

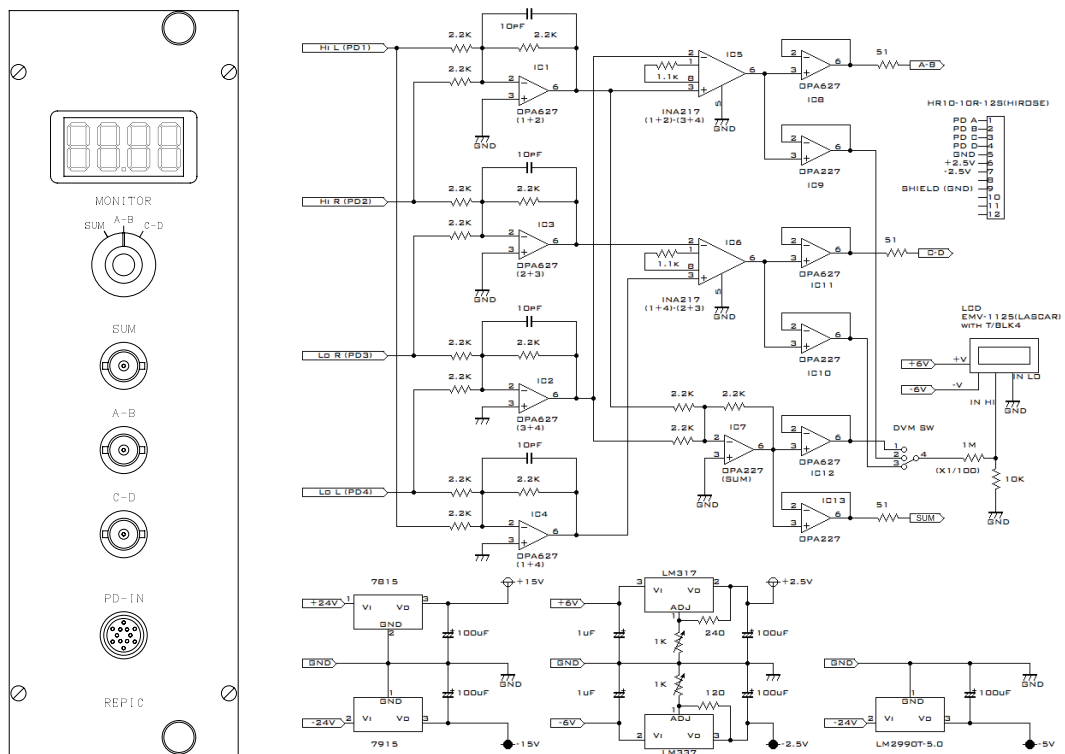


図 3.6: PD アンプのフロントパネルおよび回路図; プリアンプ駆動電源部を含む

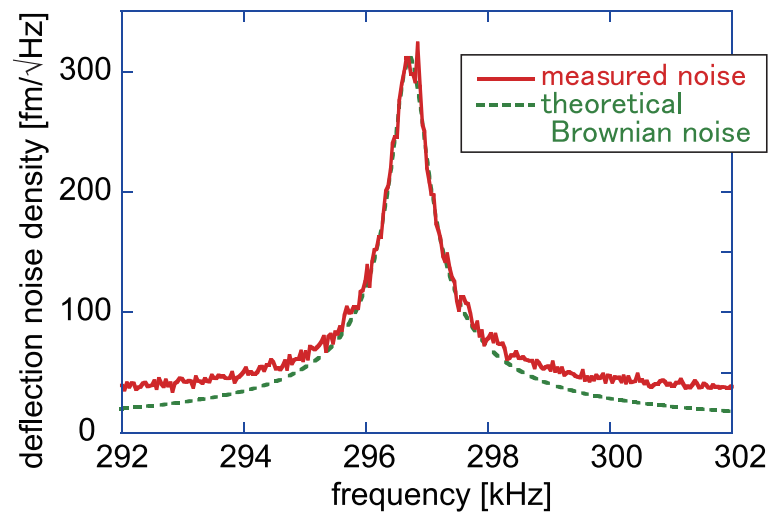


図 3.7: 斜入射光てこ法による DP-AFM システム上で取得したカンチレバーの熱振動ノイズスペクトル



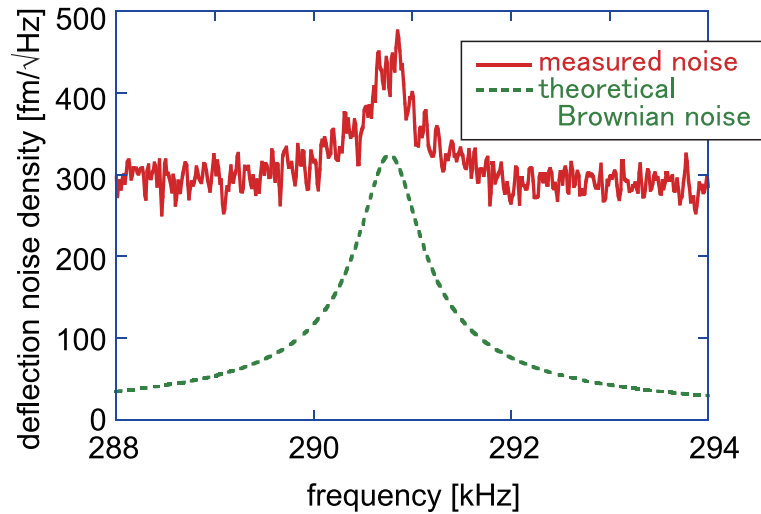


図 3.8: セイコーインスツルメンツ製 SPA400 上で取得したカンチレバーの熱振動ノイズスペクトル

より内側に位置しているのに対し、ATEC シリーズは図 3.10(b) に示すように、探針がカンチレバーの最先端に位置し、さらに前方に張り出している。そのためプローブを傾けて取り付けた状態でもなお、探針先端が最前方に位置し、マルチプローブ動作における探針先端同士の接近が可能となる。とはいえ、2つのプローブを傾けた状態で接近させる場合、図 3.11 に示す通り、角度を大きくしすぎた場合にはカンチレバー部分がひさしのように前方へ出てしまうため探針同士の接近を妨げる。したがって、カンチレバーの形状をもとに探針同士が接近可能な最大角度を求め、 $13^{\circ}$  と決定した。

### 3.2.2 プローブ駆動機構の構成

プローブホルダは慣性駆動スライダの可動部に固定し、プローブ走査にはスライダの DC モードを用いることとした。慣性駆動モードパルスを SPM コントローラから入力し、各チャンネル (2 プローブ  $\times$  3 軸) へ配信する一方、DC モードで任意の信号を入力するため、図 3.12 に示すような信号配信システムを構築した。慣性駆動モードと DC モードの切替は同図の信号配信回路フロントパネルにある “DC/Pulse スイッチ” によってチャンネル毎に行う。慣性駆動モードでは SPM コントローラから入力した慣性駆動パルスを、同じく SPM コントローラから入力した選択制御入力 (“MUX in” デジタル 4 bit) のパターンに則して配信する。DC モードでは “DC in” 端子にチャンネル毎に入力した信号を出力する。

信号配信システムの出信号は、分岐して MESS-TEX LTD 製 高圧アンプ (HVA: High Voltage Amplifier) M-2629B でそれぞれ  $-15$  倍、 $+15$  倍で増幅し、圧電アクチュエータのプラス端子、マイナス端子へ入力する。

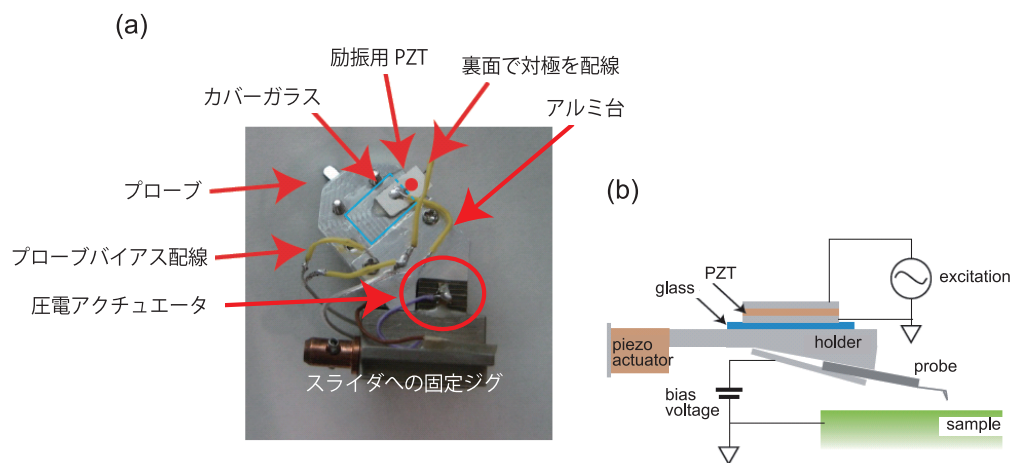


図 3.9: プローブホルダの写真 (a) と構造模式図 (b)

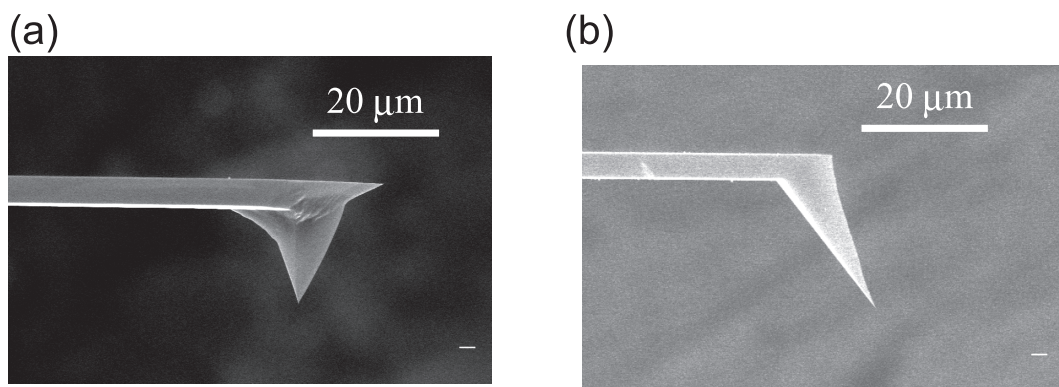


図 3.10: 市販プローブの SEM 像; NanoWorld AG 製 NCH(a), NanoWorld AG 製 ATEC-NC(b)

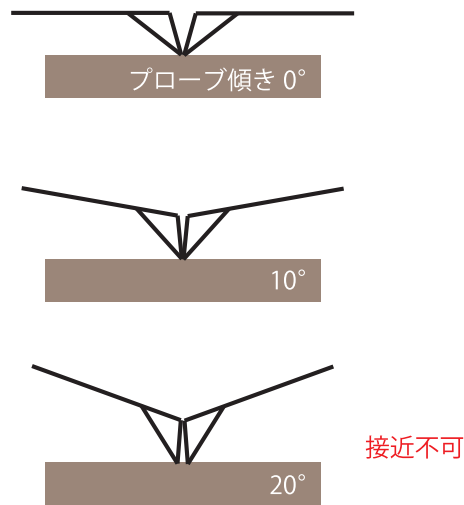


図 3.11: 2 探針接近時のイメージ図; プローブ取り付け角度による違い

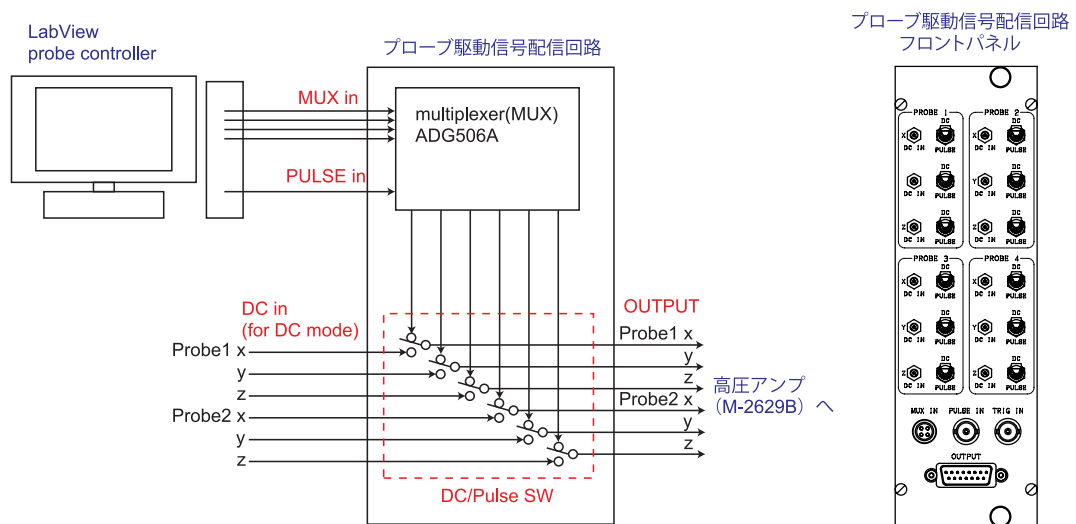


図 3.12: プローブ駆動スライダ信号配信システム

表 3.1: チューブスキャナに関するパラメータ

$L_x$	22 mm
$L_z$	24 mm
$V$	260 V <sub>p-p</sub>
$d_{31}$	266 pm/V
$D_{\text{scanner}}$	17 mm
$t_{\text{scanner}}$	0.5 mm
$h_{\text{sample}}$	40.5 mm

### 3.2.3 試料スキャナの駆動量評価

試料ステージの微動にはチューブスキャナを用い、プローブと同様に MESS-TEX LTD 製 高圧アンプ M-2629B で駆動した。チューブスキャナは AFM 本体のベースに固定した。チューブスキャナの構造、駆動に関するパラメータを表 3.1 にまとめる。式 (2.9)-(2.11) を用いて駆動量を算出すると、 $xy$  軸方向に 63.1 nm/V、 $z$  軸方向に 12.7 nm/V となった。なお、基板厚みは 0.5 mm を想定した。一方、アドレスパターンサンプルを 260 V<sub>p-p</sub> で駆動した場合の AFM 観察像から見積もった駆動量は  $xy$  軸方向に 83.3 nm/V、 $z$  軸方向に 13.3 nm/V であり、一様に理論値より大きな値となった。理論値では圧電体の非線形性を加味していないこと、分極状態に個体差があることなどが測定値との違いの原因である。

## 3.3 周波数変調検出器の評価

ここでは FM 検出器について行った、周波数検出感度評価、検出帯域評価について述べる。測定はファンクションジェネレーター (Tektronix 社製 AFG3022B) を用い、疑似変位信号 (299.4 ~ 300.6 kHz, 3 V<sub>p-p</sub> 正弦波) および局所発振器信号 (4.2 MHz, 3 V<sub>p-p</sub> 正弦波) を FM 検出器に入力して検出感度を評価した。疑似変位信号の周波数を横軸、FM 信号電圧を縦軸としてプロットした結果を図 3.13 に示す。線形領域 (299.7 ~ 300.3 kHz) の傾きから、復調感度は Probe1、Probe2 とともに約 6.5 mV/Hz であることが分かった。

一方、検出帯域特性を図 3.14 に示す。疑似変位信号を周波数偏移 10 Hz で周波数変調し、ロックインアンプ (エヌエフ回路設計ブロック社製 5610B) によって、復調信号 (FM 信号) 中に含まれる変調周波数成分の大きさを測定した。測定時、検出器の内部で 3 段階に可変となっている出力最終段の LPF は High に固定し、同じく内部で可変である PLL の帯域設定を 3 段階に切り替えてそれぞれ測定を行った。その結果、カットオフ周波数は H、M、L レンジでそれぞれ、9.18 kHz、4.77 kHz、1.84 kHz であっ

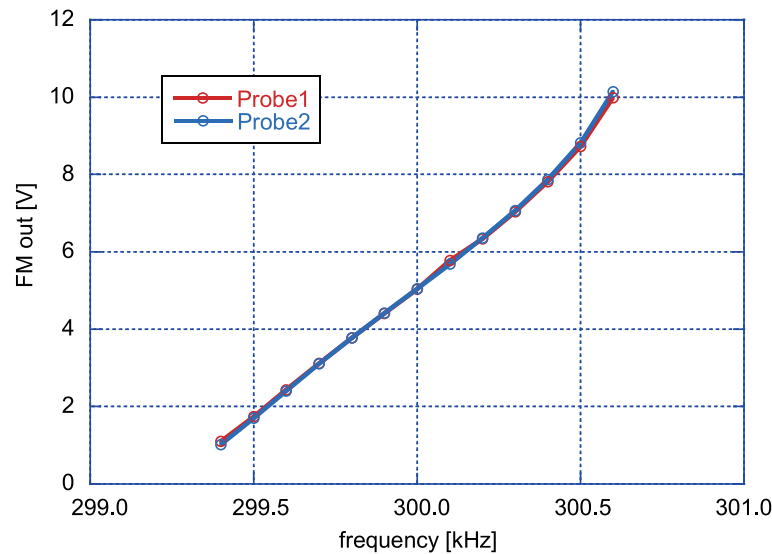


図 3.13: FM 検出器の周波数検出特性

た。以後、FM 検出による KFM 測定には M レンジ設定で用い、バイアス変調周波数は 1 kHz から 2 kHz とした。

## 3.4 DP-AFM の基本動作評価

以上の様に開発した斜入射 DP-AFM システムの基本的な動作性能を評価した。開発目標であった独立駆動 2 探針の近接動作および高分解能観察について検証するため、近接状態の 2 つのプロープによる同時 AFM 観察とジアセチレン分子列の観察を試みた。

### 3.4.1 2 プロープ同時 AFM 観察

DP-AFM による測定はまず初めに試料表面の AFM 観察を行い、それぞれの探針位置を把握することからはじまる。2 つの探針を互いに接近させるためにも各探針で得た AFM 像の位置関係を確認する必要がある、DP-AFM の基本となる動作である。理論的には 2 つの探針半径の和程度の距離まで探針間隔を小さくできる。ナノスケールで連携動作する可能性を確かめるため、斜入射 DP-AFM システムを用いて、2 プロープ同時の AFM 観察を行い、課題を検討した。

AFM 像を取得するためには、プロープもしくは試料ステージの  $z$  軸方向のフィードバック制御により、探針 - 試料間の距離を一定に保つ一方、プロープもしくは試料を  $xy$  面内に走査する必要がある。これらの駆動の組み合わせは自由に選ぶことができるが、ここでは試料走査、プロープフィードバックにより 2 プロープ同時の AFM 像を

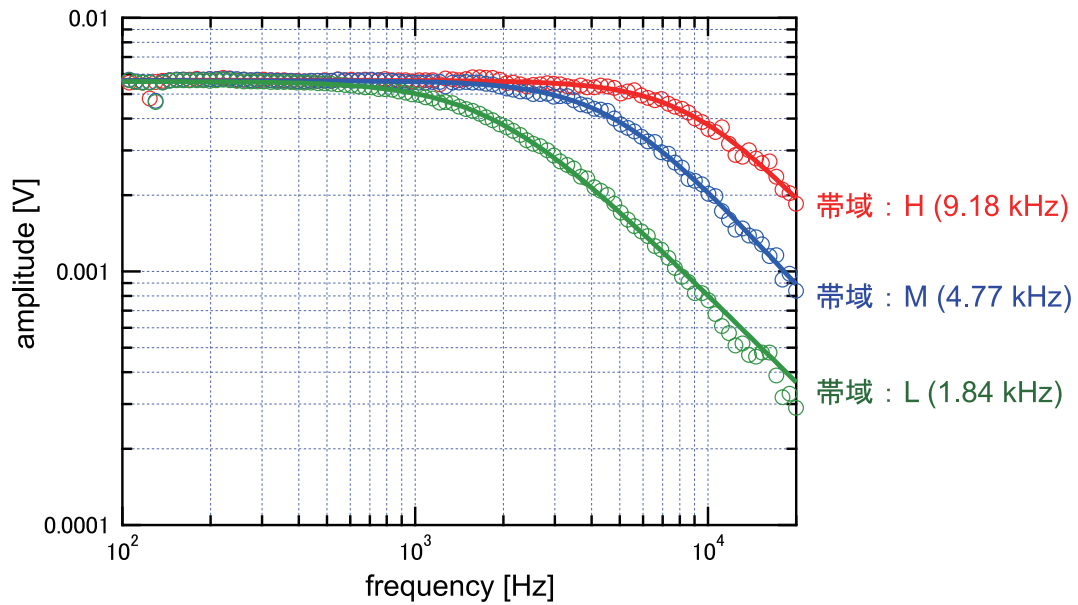


図 3.14: FM 検出器の検出帯域特性

得ることとした。その理由としてはまず、探針同士が接近した状態で各プローブのスキナで走査する場合、スキナの動作特性の個体差により走査中に探針間隔が変化し衝突する恐れがある。試料走査であれば、走査中のプローブの位置関係は  $xy$  面内で一定である。一方、フィードバックについて、試料をどちらかの探針に対してフィードバック駆動すると、他方の探針へ試料駆動量がカップルする。この影響は測定後の画像処理によって取り除くことができるが、試料は  $z$  軸方向に一定とし、2 プローブそれぞれがフィードバック駆動することで効率化できる。

以下に手順を説明する。

1. プローブ、試料をそれぞれ取り付け、光学顕微鏡像を目安に 2 探針間距離が 2 ~ 3  $\mu\text{m}$ 、探針 - 試料間距離が 10  $\mu\text{m}$  程度となるよう接近させる。
2. 両プローブについて光てこ法の光軸調整を行った後、励振スペクトルを取得して各カンチレバーの共振周波数を調べる。
3. FM モードでカンチレバーを発振させ、粗動アプローチを行う。このときカンチレバーからのレーザー光のずれを数回調整し直す。
4. 両プローブで AFM 像を取得する。このとき走査サイズは 5  $\mu\text{m}$  角以上とすることで、両方の AFM 像に試料の同一領域の形状が出現する。
5. 手順 4 の AFM 像の位置関係から、2 探針の位置関係を算出し、プローブの粗動機構を用いて所望の位置関係を目指してプローブを移動させる。



6. 手順 4, 5 を繰り返し、所望位置からのずれを  $1\ \mu\text{m}$  以下とした後、プローブの微動機構 (DC モード) を用いてさらに探針間距離を接近させる。

手順 3 の後、必要であれば AM-AFM へ切り替えることができるが、アプローチ時には FM モードを使う必要がある。プローブの大幅な  $z$  軸駆動によってカンチレバーからレーザー光がずれ、PD で受光するレーザーパワーが減少して、検出感度が低下するためである。AM モードの場合、探針の試料への接近に関係なく振幅が減少してしまい、自動アプローチ動作が正しく行われない原因となる。

上記の手順にのっとり、探針間隔を可能な限り接近させることを目的に、2 プローブで同時に AFM 像を取得した。アドレスパターンサンプルを観察対象とし、両プローブには NanoWorld AG 製 ATEC-NC を用いた。結果として、得られた最小探針距離での AFM 像を図 3.15 に示す。2 つの AFM 像の位置関係から、2 探針間距離はこのとき  $300\ \text{nm}$  であったことが分かる。2 プローブ同時 AFM 観察としては探針間距離  $400\ \text{nm}$  で達成された例があるが [132]、本研究ではこの値を下回り 2 プローブ同時 AFM 観察として世界最小の探針間隔を実現した。

一方で、理論上は探針の曲率半径の 2 倍までの接近が可能はずであるにも関わらず、 $100\ \text{nm}$  を下回るようなさらなる接近動作は実現しなかった。これは、探針同士が図 3.17 で立体図を示すように側面で接触していることが原因と考えられ、最短距離まで接近するためには、接近方向が重要であるといえる。接触を避けながら  $100\ \text{nm}$  以下までの接近を再現性よく実現するためには、探針間相互作用を検出しながら探針間アプローチを行う制御システムが必要である。この点については特に 6.2 節で述べる。

現在、探針間距離を数百  $\text{nm}$  まで接近させることができるのは 2 つの ATEC プローブを用いた場合に限られる。選択しうる ATEC プローブの仕様を表 3.2 にまとめる [180]。探針がカンチレバーの最先端に位置するプローブとして図 3.16 の Olympus 製プローブなどがあるが、試料面に対して傾きをもって取り付けた場合には、探針先端が最前方には位置しない。ただし、このような形状のものを 1 プローブに、ATEC プローブをもう 1 プローブに用いることで、 $1\sim 2\ \mu\text{m}$  までの接近が可能であることを確認した。

### 3.4.2 ジアセチレン分子列の高分解能観察

HOPG 上のペンタコサジイン酸 (10, 12-pentacosadiynoic acid:  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv-(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ) 薄膜を対象として高分解能観察を試みた。クロロホルムを溶媒としてペンタコサジイン酸を溶解した  $4.3\times 10^{-4}\ \text{M}$  の溶液を、劈開した HOPG 基板の上にスピコート ( $500\ \text{rpm}$ ,  $10\ \text{s}$ ) して成膜した。その表面を FM-AFM 観察した結果が図 3.18(a) である。プローブには NanoWorld AG 製 NCH(ばね定数:  $42\ \text{N/m}$ ) を用い、観察時の条件はカンチレバーの共振周波数  $298.8\ \text{kHz}$ 、周波数シフト量  $-20\ \text{Hz}$ 、振幅  $16\ \text{nm}$  であった。また、AGC によって振幅一定とした。長方形の島状に成長した薄膜の表面にストライプ構造が確認できる。ストライプの間隔はおよそ  $4\ \text{nm}$  であり、こ

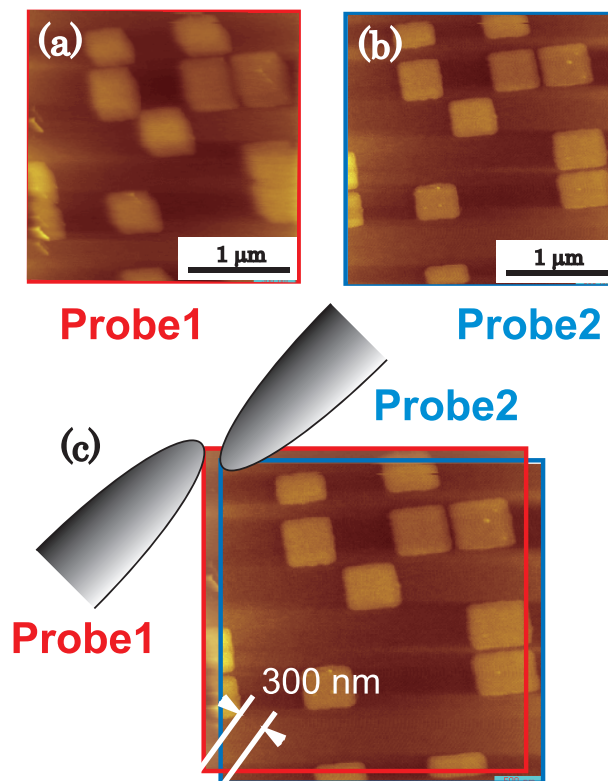


図 3.15: 2 プローブ同時 FM-AFM 観察で得られたアドレスパターンサンプルの表面形状像: Probe1(a) および Probe2(b) で得た像と試料の同一領域を重ね合わせ、探針位置関係を模式的に表したもの (c)

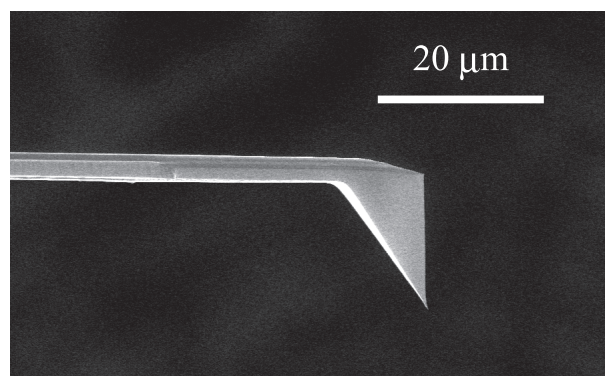


図 3.16: 市販プローブの SEM 像; Olympus 製 OMCL-AC240TS

表 3.2: ATEC プローブの仕様 (値はいずれも公称値)

	ATEC-NC	ATEC-FM	ATEC-CONT
カンチレバー厚み [ $\mu\text{m}$ ]	4.6	3	2
カンチレバー幅 [ $\mu\text{m}$ ]	45	35	50
カンチレバー長さ [ $\mu\text{m}$ ]	160	240	450
ばね定数 [ $\text{N/m}$ ]	45	2.8	0.2
共振周波数 [ $\text{kHz}$ ]	335	85	15
探針長さ [ $\mu\text{m}$ ]	15 ~ 20		
探針先端曲率半径	10 nm 以下		
材質	高ドーピング Si		
Pt コート	PtIr5/Cr(25 nm) 両面		
	ATEC-NCPt	ATEC-EFM	ATEC-CONTPt
Au コート	Au/Cr(70 nm) 両面		
	ATEC-NCAu	ATEC-FMAu	ATEC-CONTAu

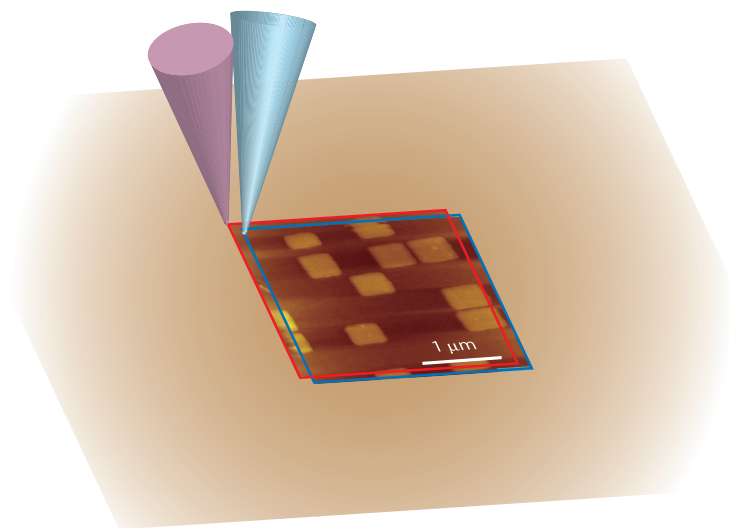


図 3.17: 2 プローブ同時 FM-AFM 観察時の探針の位置関係を立体的に示した図

れは同じく HOPG 基板上的のペンタコサジイン酸薄膜を STM で観察した結果として報告されている図 3.18(b) の 3.8 nm および 3.0 nm の分子列間隔 [181] に相当するものとみられる<sup>(ii)</sup>。

## 3.5 プローブ駆動クロストーク補正法の開発

ここでは、光てこ法とプローブ駆動を組み合わせた場合に問題となるクロストークの検証と、開発したその解決法について述べる。

### 3.5.1 変位検出における問題点

光てこ法を用いる場合、探針と光学系の位置関係が変化するとその影響が探針の変位検出（カンチレバーのたわみ検出）結果にクロストークとして現れる。一般的なシングルプローブの AFM では多くの場合、固定したプローブと光学系に対して試料を駆動するため問題にはならないが、大型試料の観察のようにプローブ駆動が必要な場合には、プローブと同時に光学系を駆動する [171, 182] などの対策がとられる。また、この問題は探針の振動周波数成分のみを利用するダイナミックモードでは無効となるのに対し、変位信号を直接フィードバック制御に用いるコンタクトモードでは、測定精度を損なわせる要因となる。

特に斜入射配置の場合、たわみ検出に対するプローブの  $z$  軸駆動の影響は小節 2.1.6 に解析した通りであり、式 (2.8) へ本システムの設計値、 $r = 50 \text{ mm}$ 、 $\theta_a = 31^\circ$ 、 $\varphi_a = 66^\circ$ 、 $\alpha = 13^\circ$  および  $l_{CL} = 125 \text{ }\mu\text{m}$  を代入すると、たわみ検出と  $z$  変位検出について  $S_\alpha/S_\perp = 348$  という感度比が得られる。縦入射の場合、 $\theta_a = 77^\circ$ 、 $\varphi_a = 0^\circ$  に相当し、2737 という感度比でその影響を無視しうるのに比較して、斜入射配置ではこのクロストークの影響がより大きいことが分かる。

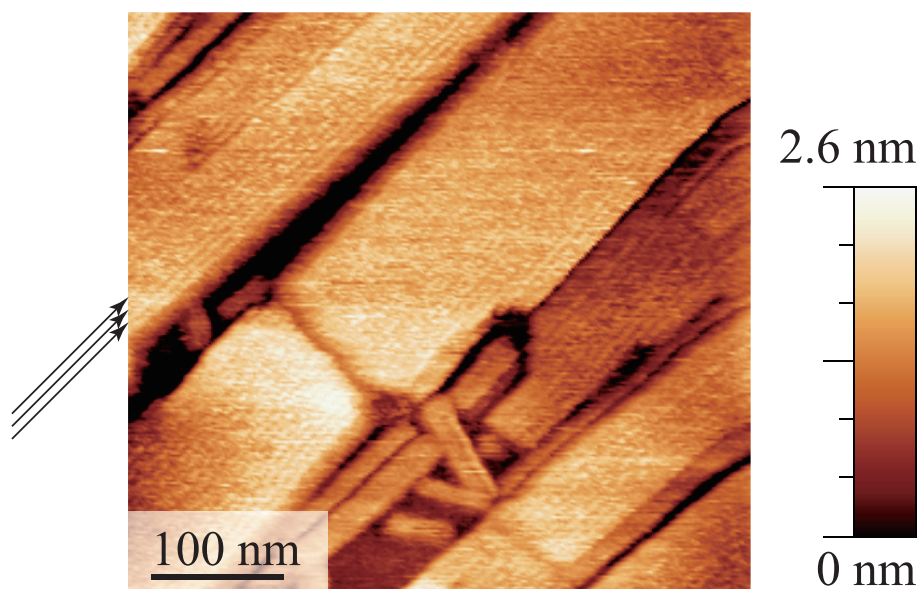
しかし、DP-AFM では構成が複雑で光学系を駆動することが困難であることから、上記の課題を解決するための新たな手法が必要である。

### 3.5.2 感度比の実測

実際の感度比  $S_\alpha/S_\perp$  を求めるために、斜入射 DP-AFM システム上で  $z$  軸の圧電アクチュエータ（フィードバック用）にランプ波を印加して、探針を試料に接近させコンタクトして押し込むまでの PD 出力曲線（フォースカーブ）を取得した。用いたプローブは NanoWorld AG 製 NCHR(42 N/m,  $l_{CL} = 125 \text{ }\mu\text{m}$ )、試料は熱酸化膜付き Si 基板

<sup>(ii)</sup> 測定結果と報告値に違いがあるのは、5  $\mu\text{m}$  程度の走査結果から算出した圧電定数を元に観察結果の寸法を求めており、スキャナの非線形性補正を行っていないためである。小さい走査範囲では観察対象が大きく見積られるため、一般にはコントローラ上で走査サイズに合わせた補正が行われる。

(a)



(b)

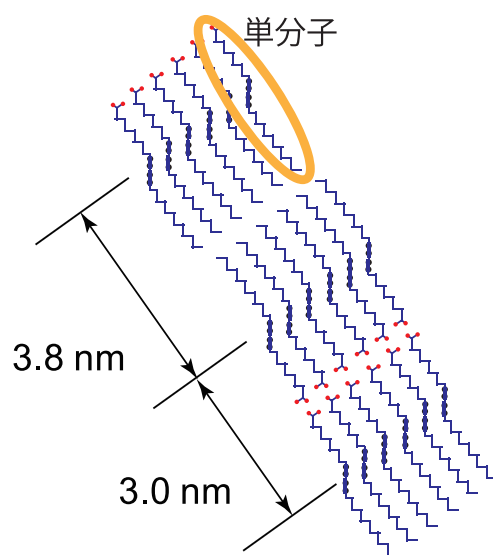


図 3.18: HOPG 基板上のペンタコサジン酸の FM-AFM 像 (a), 分子配列模式図 (b)



である。結果を図 3.19 に示す。横軸は探針 - 試料間の距離であり、探針が試料へ接触し始めた点を 0 nm として、圧電アクチュエータへの印加電圧から逆算した。接触後の駆動量を距離のマイナス領域で示した。距離がプラスの領域では、カンチレバーには  $z$  変位のみが、マイナスの領域では角度変化のみが生じたとして、各領域での信号の傾きから感度を算出した。なお、A-B、C-D の信号は測定時に同時に記録した SUM 信号でそれぞれ規格化した。SUM 信号はマイナスに振れるほど受光量の増大を示す。

その結果、実測値は  $S_{\alpha}/S_{\perp}=159$  と求められ、計算値の感度比 348 に比較して半分程度の値となった。その理由として、レーザー光のスポット形状を真円とし、カンチレバー背面ではみ出し無く反射されるという計算上の仮定と、実測条件との食い違いが考えられる。本システムにおいて LD から出力されるレーザー光のスポット形は楕円であり、なおかつ斜め方向から入射することによるスポット広がりや、レンズの不適合などの理由から、カンチレバーの幅よりも大きなスポットサイズとなっている。結果、反射光のスポット形状はいびつなもので、レーザーパワー分布にも非対称性がある可能性がある。

また、本測定ではレーザー光をカンチレバーの最先端付近に照射したが、カンチレバー上の位置によって得られる感度比が異なり最小で 10 という感度比を記録した。この場合、変位検出信号変化の 1 割はカンチレバーの  $z$  変位に起因した応答で、接触と非接触の境界が不明瞭になるなど、コンタクトモード動作に安定性を欠く。したがって、このようなクロストークの問題への対策が必要である。

### 3.5.3 信号補正方法の考案

以下では、斜入射光でこの法における上記のクロストークを除くために新規に開発した、信号補正方法について述べる。

まず縦入射と斜入射での PD 受光面でのレーザースポットの変位方向の違いに注目する。図 3.20(a) に示すように縦入射の場合、カンチレバーの角度変化に起因するレーザースポットの変位  $D_{\alpha}$  の方向と、 $z$  変位に起因する変位  $D_{\perp}$  の方向は一致する。一方、斜入射光でこの法における反射光の変化を図 3.21 に示す。球面上のレーザースポットは、角度変化に対する応答として、 $xz$  平面へ平行な面内で移動し、 $z$  変位に対する応答として、 $z$  軸と入射点を含む平面内で移動する。その結果斜入射では、PD 受光面上でのレーザースポットの変位は図 3.20(b) に示すように、独立に異なる方向成分となる。この点を利用して信号補正を行う。

PD 上の上下方向、左右方向のレーザースポット変位が 2 つの信号  $S_h$  (A-B 信号に相当)、 $S_v$  (C-D 信号に相当) として得られ、それぞれ  $D_{\alpha}$  と  $D_{\perp}$  との関係を次のように表すことができる。

$$\begin{cases} S_h = aD_{\alpha} + bD_{\perp} \\ S_v = cD_{\alpha} + dD_{\perp} \end{cases} \quad (3.1)$$



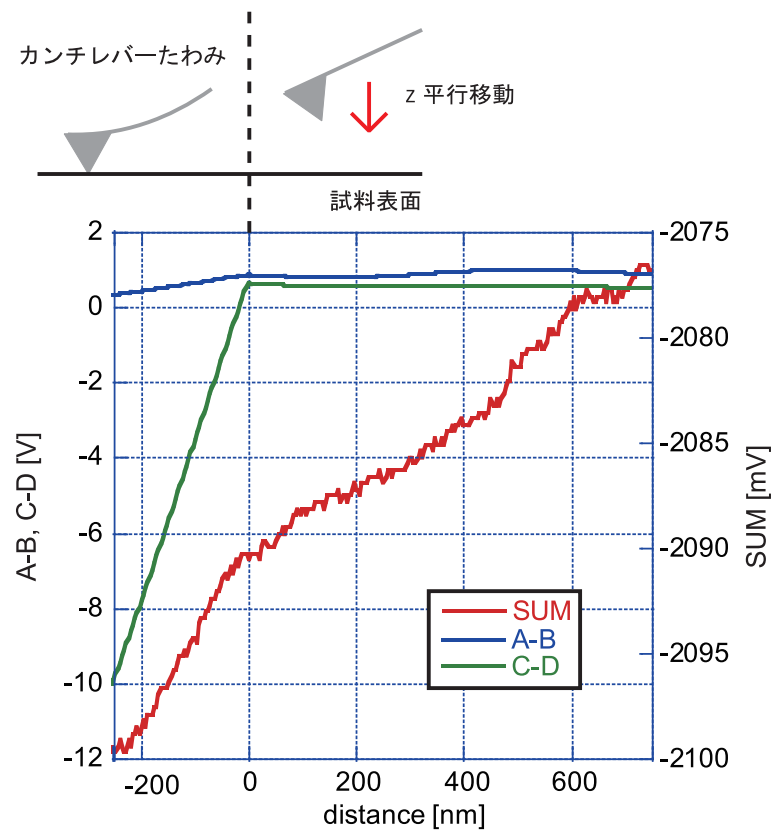


図 3.19:  $S_{\alpha}/S_{\perp}$  実測のために取得したフォースカーブ

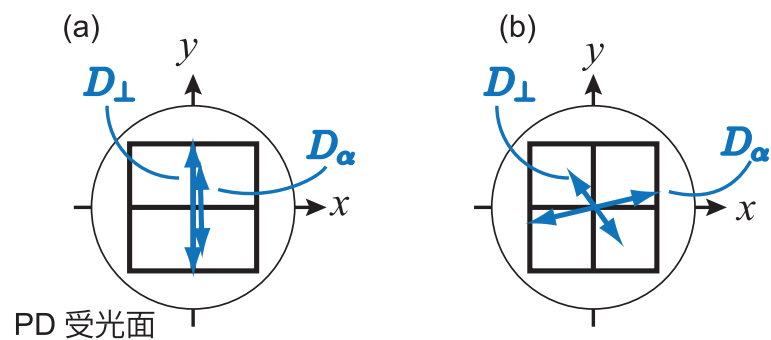


図 3.20:  $D_{\alpha}$  および  $D_{\perp}$  の方向のイメージ図: 縦入射の場合 (a), 斜入射の場合 (b)

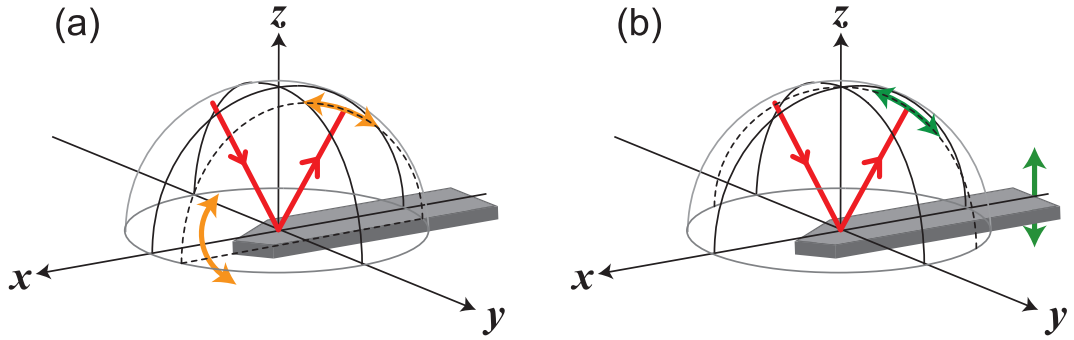


図 3.21: 斜入射光でこ法における反射光の変化: 角度変化への応答 (a),  $z$  変位への応答 (b)

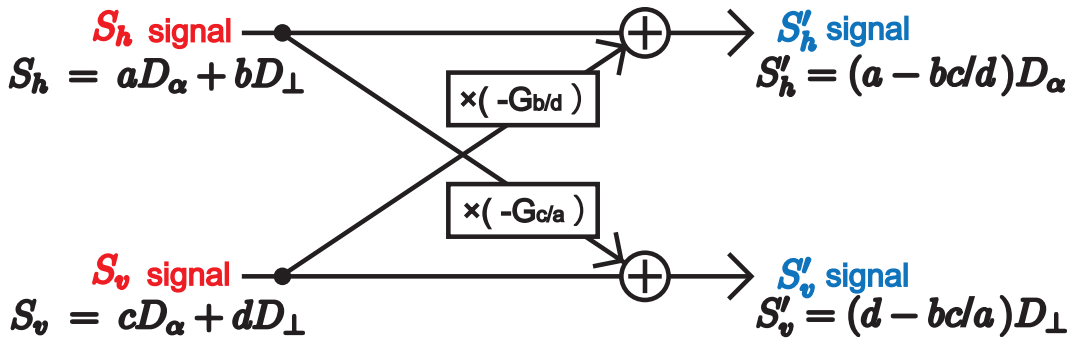


図 3.22: 信号補正演算

ここで、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ はPD 受光面上のスポット移動に対する感度に相当する定数で、光学系配置やレーザーパワーに依存する。PDの垂直軸を $D_\perp$ に平行とした場合、 $b = 0$ となり、 $S_h$ は $z$ 変位には影響されない信号として得られる。しかし、このとき角度検出感度には損失が生じる。さらに、垂直軸を完全に $D_\perp$ の方向に調節することは容易ではなく、実際には $S_h$ は $z$ 変位の影響を受ける。

そこで、PDの水平軸が $D_\alpha$ に対しておよそ平行になるように取り付けた上で、 $D_\perp$ と $D_\alpha$ の要素を $S_h$ と $S_v$ から抽出するため、図 3.22 に示す信号演算を行った。 $G_{d/b}$ および $G_{a/c}$ は可変ゲインであり、後に述べる方法で $G_{d/b} = d/b$ 、 $G_{a/c} = a/c$ となるよう調整する。補正された信号 $S'_h$ は $z$ 変位の影響を受けないたわみ信号、つまり探針変位信号としてAFM観察に利用可能である。

尚、シングルプローブAFMで空間配置により自由度がある場合、 $\varphi = 90^\circ$ としてレーザー光を入射すれば、図 3.23 に示すように $D_\perp$ と $D_\alpha$ は互いに直交する。PDの回転機構を設けて軸方向を厳密に合わせることができれば、補正演算を必要とせず、 $S_h$ を角度信号、 $S_v$ を $z$ 変位信号として用いることができる。

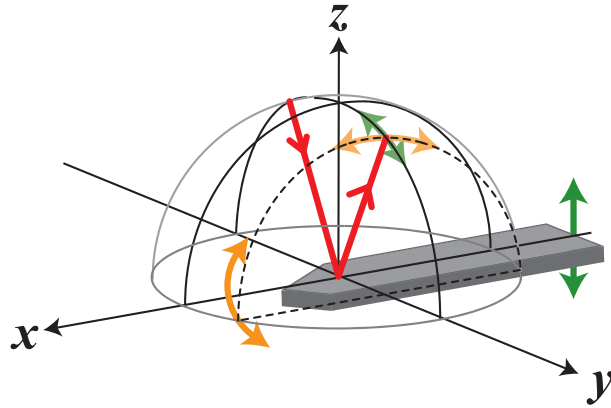


図 3.23:  $\varphi = 90^\circ$  としたときのカンチレバー動作とレーザー反射方向変化の関係

### 3.5.4 信号補正の実践

図 3.22 の構成に基づいた信号補正回路を作製し、補正を実践した。作製した信号補正回路の回路図を図 3.24 に示す。加算と増幅器で構成されるシンプルなものである。

プローブには ATEC-NC を用いた。C-D 信号を  $S_h$ 、A-B 信号を  $S_v$  として補正回路へ入力した。カンチレバー励振用 PZT プレートへ AC 電圧を入力することで  $D_\alpha$  を誘起し、出力信号  $S'_v$  における AC 成分が最小になるよう  $G_{c/a}$  を調整した。一方、フィードバック用  $z$  アクチュエータへ低周波数の AC 電圧を入力することでカンチレバーを振動させずに  $D_\perp$  のみを誘起し、出力信号  $S'_h$  における AC 成分が最小になるよう  $G_{b/d}$  を調整した。

Si 基板上で図 3.19 と同様にフォースカーブを取得したときの、 $S_h$ 、 $S_v$  および補正信号  $S'_h$ 、 $S'_v$  を図 3.25 に示す。 $S_h$  と  $S_v$  の 2 つの信号には  $z$  変位により、0 ~ 850 nm の領域でわずかに電圧の変化がみられ、その後、接触点とみられる大きな変化があった。一方、 $z$  変位の影響は  $S'_h$  信号には現れず、さらに、 $S'_v$  信号には、接触点での大きな変化が現れなかった。この測定により、本手法による補正の効果を示した。

加えて、 $S'_v$  信号は、カンチレバーのたわみ量に影響されない、純粋な  $z$  変位量を示す信号であり、プローブフィードバック用圧電アクチュエータの非線形性の補償に利用価値がある。

## 3.6 斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの課題

本章では、斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの構成および基本特性、プローブ駆動による変位検出へのクロストークについて述べてきた。本装置は 2 プローブでの AFM 観察、近接動作、電気計測をルーチン的に実践可能であり、DP-AFM の有用性を十分に示すものとなった。

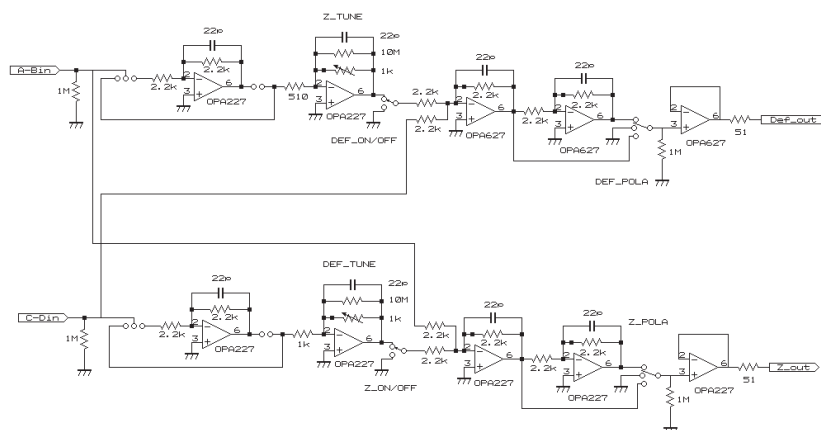


図 3.24: 信号補正回路の回路図

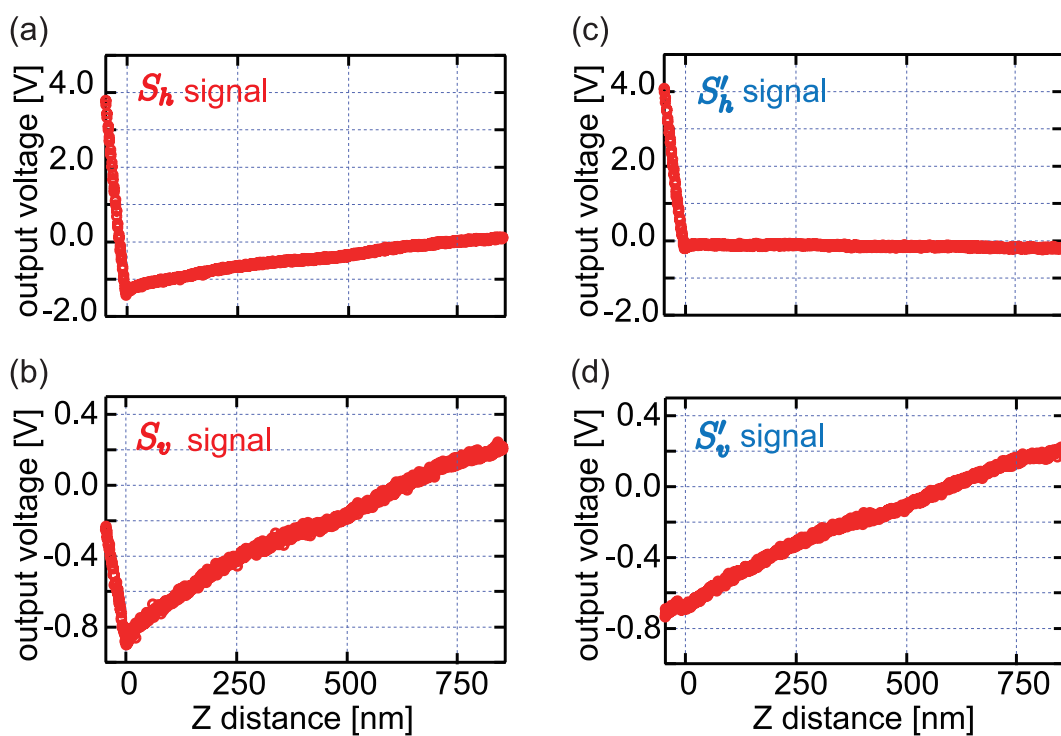


図 3.25: 補正前後の検出信号

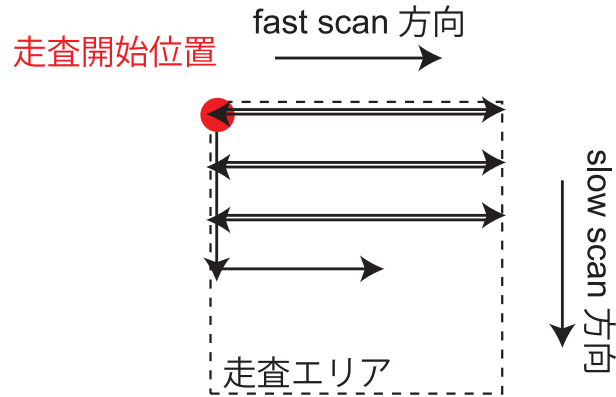


図 3.26: 走査方向の名称

一方、以下のようにさらなる実用性向上へむけての課題も明らかになった。

#### レーザー光調整の困難

光てこ系が3元的な光学配置となり、プローブ取り付け毎の位置変化も一般的な AFM 装置よりも大きいため、変位検出のためのレーザー光調整作業は繁雑である。そのため、使用には熟練を要する装置となっている。

#### プローブ駆動による変位検出へのクロストーク

前節で述べたように、プローブが光学系に対して移動することによって、変位検出にクロストークが生じる。独自に開発した補正法を採用することで、コンタクトモード AFM 動作が可能となるが、補正のためのパラメータ調整作業は大きな手間である。また、粗動アプローチ時の受光量変化については依然として手動で補正するほかない。

#### 慣性駆動スライダによるプローブ走査

プローブ走査にはプローブ駆動スライダの DC モードを用いることとしたが、 $xy$  軸方向に非対称に、さらに平面であるはずの表面にうねりが出て観察された。スライダの大きな構造全体を動かしているため負荷が大きいこと、さらに  $xy$  軸方向の構造が機械的に非対称であることが原因と考えられる。スライダ毎の個体差も大きく、ファストスキャン (fast scan) 方向 (図 3.26 参照) の選び方により形状像取得が不可能な場合もあった。よって、プローブ走査によって定量的な表面形状の情報を得るためには、スライダとは独立にプローブ走査専用のスキャナを設けるべきである。スライダによるプローブ走査の具体例については第 4 章に示す。

## 多環境動作の困難

本システムの動作は大気中に限られたが、ナノ材料や有機分子材料ではその物性に周囲環境が大きな影響を及ぼし、大気中の酸素や水の吸着の効果なども議論されてきた [183-185]。よって、ナノ材料の物性に関する議論に耐えうる測定を行うためには、真空下での測定が必須となっており、真空下動作可能な DP-AFM が必要である。

一方、近年 AFM のバイオ応用が盛んになっている。タンパク質などの高分解能観察や細胞に対する力学測定、電気化学的測定などの手法開発が進んでおり、液中動作可能な DP-AFM を開発すれば、生体材料への生化学刺激と応答計測など、生体の分子スケールの機能メカニズム解明に有力なツールとなりうる。

しかしながら、本システムを多環境動作に適應させるには困難が多い。まず、光学系とプローブ、観察試料を同一ベース上に混在して配置しているため、空間の切り分けが難しく、真空化には、AFM 本体をすべて真空チャンバに収めなければならない。さらに、光学系を真空チャンバ外部から遠隔調整するため、非常に込み入った機構の導入が必要となる。また、液中動作のためには、レーザー光の入反射面を平面に保つ目的で、ガラスの蓋となる構造をプローブ上に配するが、本システムではプローブ上に大きな空間を有するため、そのガラス部を保持するのが困難である。

これらの課題を解決し、より実用性を向上させた DP-AFM システムとして、次章で述べる「縦入射光てこ法を用いた DP-AFM システム」の開発を行うこととした。

## 3.7 本章のまとめ

本章の内容を以下にまとめる。

- 斜入射光てこ法を用いて DP-AFM システムを開発した。
- 変位検出系、試料・プローブ駆動系、制御系について、構築したシステムの詳細を説明した。
- 2 プローブ同時の AFM 観察に成功し、300 nm での探針間隔で安定に動作することを確認した。
- ジアセチレン分子列の高分解能観察を達成した。
- プローブ駆動の影響が変位検出に及ぼすクロストークの問題を明らかにした。
- クロストークの補正法を開発し、実践して効果を示した。
- 斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの課題を明らかにした。



## 第4章 縦入射光てこ法を用いた DP-AFMシステムの開発

本章では、新たに開発した DP-AFM システムについて述べる。本システムの開発は 3.6 節で述べた課題解決を図り、以下のような開発コンセプトとした。

1. 変位検出には縦入射光てこ法を採用する。
2. 光学系と観察エリアを空間的に分離し、真空下、液中での AFM 動作を可能とする。
3. スライダと独立に、プローブ走査のためのスキャナを設ける。

前章のシステムとの最大の違いは、光てこ法をレーザー光がカンチレバーに対して直上から入射する、一般的な縦入射とした点である。縦入射配置を採用することで、一般的な AFM とより近い手順で使用できる。また 3.5 節で述べた通り、縦入射配置では探針変位検出におけるプローブ駆動クロストークの比率が低減するため、信号補正の必要がなくなると同時に、粗動アプローチ中の受光量変化も微小なものになると期待できる。プローブと光学系の配置スペースを分離し、観察エリアの環境制御を可能とするためにも縦入射配置が有利である。一方で、斜入射 DP-AFM で高分解能の光学観察は粗動アプローチに先立って行う探針配置に力を発揮した。よって縦入射 DP-AFM においても、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$  の探針間隔で事前の位置あわせができる分解能の維持を目標のひとつとする。

### 4.1 システムの構成

図 4.1 はシステムの全景写真である。AFM 本体は除振台上の保温庫内に配置し、防振、防音と温度安定性向上を図った。

縦入射 DP-AFM では、2 つのプローブに対して真上方向からレーザー光を入射する光てこ系を設計、構築した。1 つのプローブに対し 1 つのレーザー光を照射し、LD、PD はそれぞれ 2 つずつ配置した。AFM 本体の写真と各部の名称を図 4.2 に示す。向かって左側のプローブを Probe1、右側のプローブを Probe2 と呼び、斜入射 DP-AFM と同様、各プローブ動作のための制御系と駆動系も 1、2 の区別を設ける。原則として

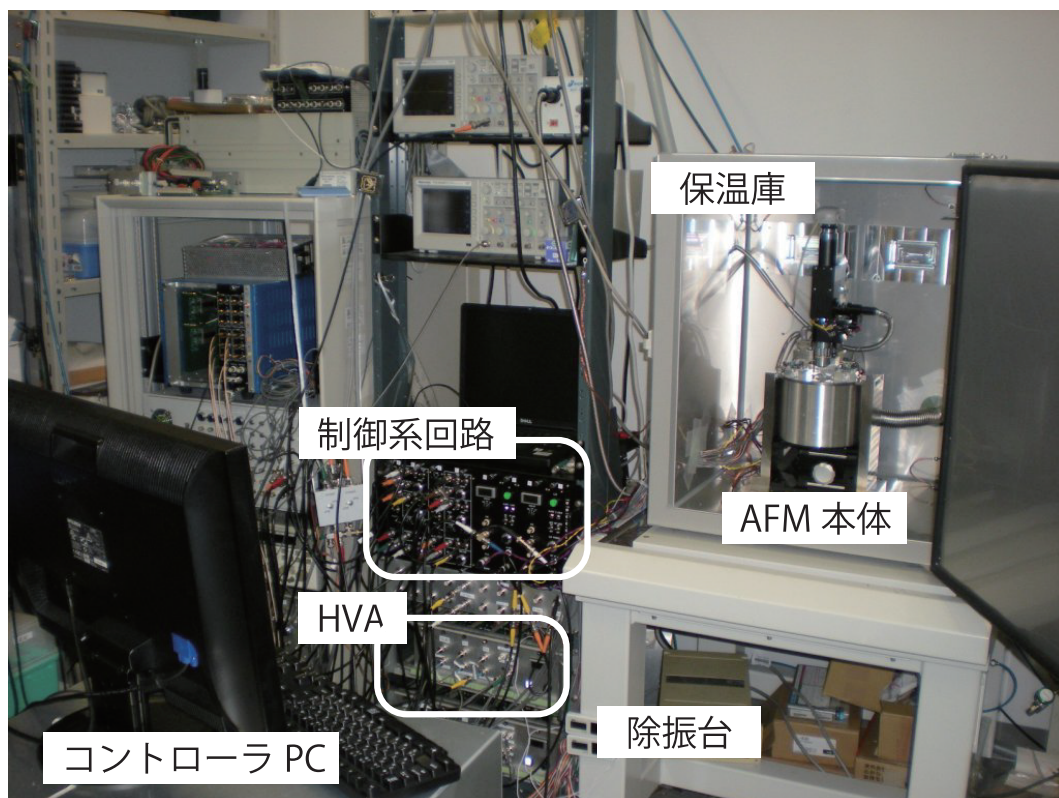


図 4.1: 縦入射 DP-AFM システム全体の写真と各部の名称

それらの組み合わせはすべて固定して用いた。プローブによる機能や性能の差異は設けず、同等のものとして構築した。

AFM 本体の模式図を図 4.3 に、光学系の基本構成を図 4.4 に示す。観察エリアを制御環境下に置くため、ベース (図 4.3 中の main base) を基準として、上部に光学系、下部に試料ステージとプローブからなる観察ユニットを配置した。ベースは真空動作時には真空チャンバのフランジとなり、ベース中央部のガラス窓を通して変位検出および、CCD (Charge Coupled Device) を用いたプローブと試料の光学観察を行う。プローブホルダはプローブ走査用のスキャナに固定し、それらを慣性駆動スライダの可動部へ取り付け付けた。試料ステージはチューブスキャナ上に固定し、チューブスキャナは小節 4.3.1 で示すモータ駆動の XY ステージ上に配置した。プローブ、試料の駆動系はすべて遠隔操作可能とした。また、検出回路、制御回路、駆動回路、およびコントローラは斜入射 DP-AFM と同一の構成をとった。試料およびプローブスキャナの駆動には図 4.5 に示す自作の高圧アンプ ( $\times 22$ ) を用いた。

光てこ法のための専用プローブホルダの構造を図 4.6 に示す。設計上で留意した点は、斜入射時と同様、対向プローブから反射した光を遮らないこと、おさえ板ばねが試料へ接近しないことである。試料に対するカンチレバーの傾き角も変更なく  $13^\circ$  と

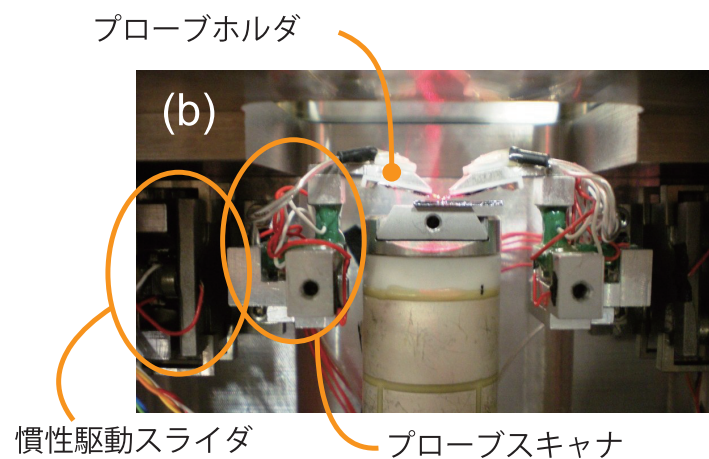
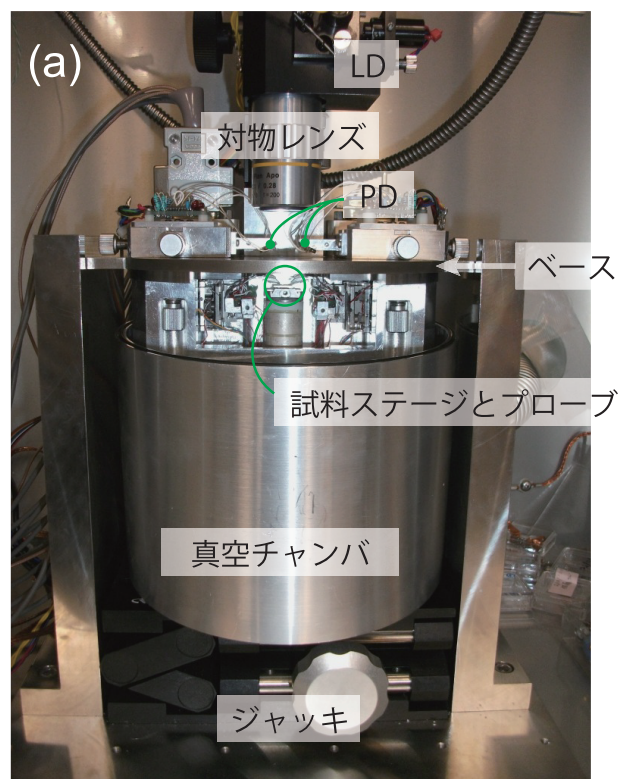


図 4.2: 縦入射 DP-AFM 本体の写真と各部の名称; 全体 (a) と試料ステージとプローブ周辺の拡大 (b)

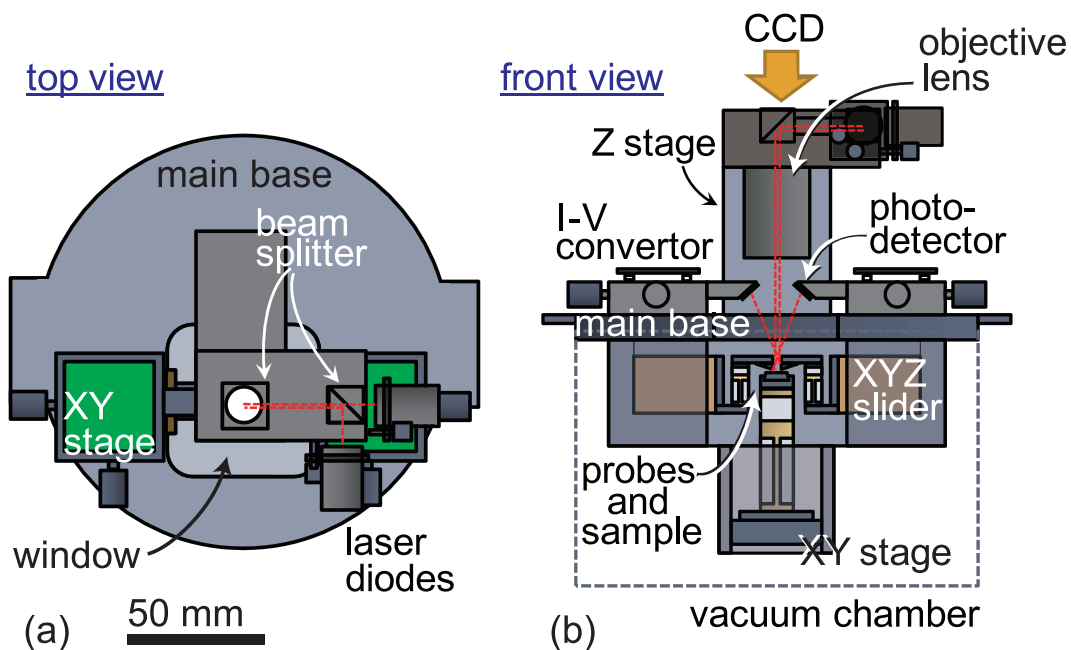


図 4.3: 縦入射 DP-AFM 本体の構成模式図

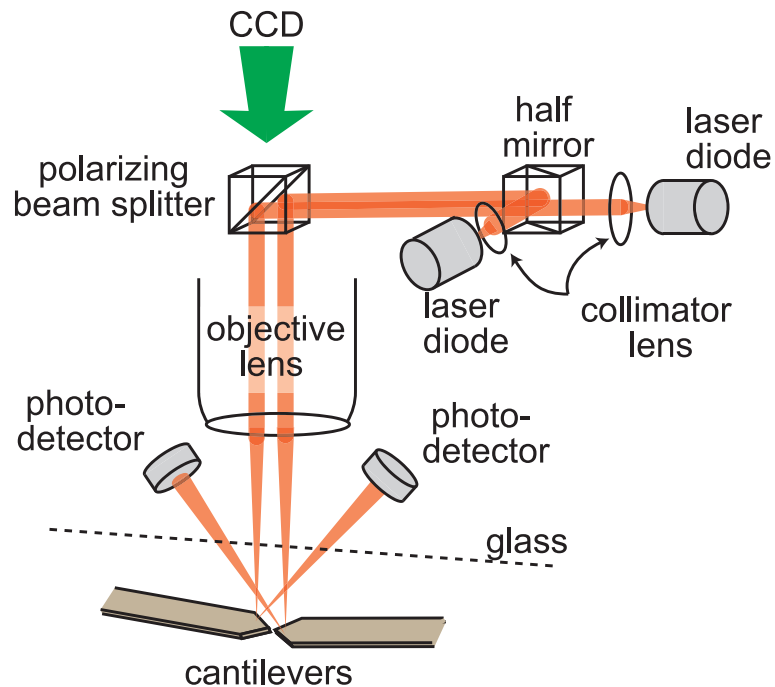


図 4.4: 光学系の基本構成模式図

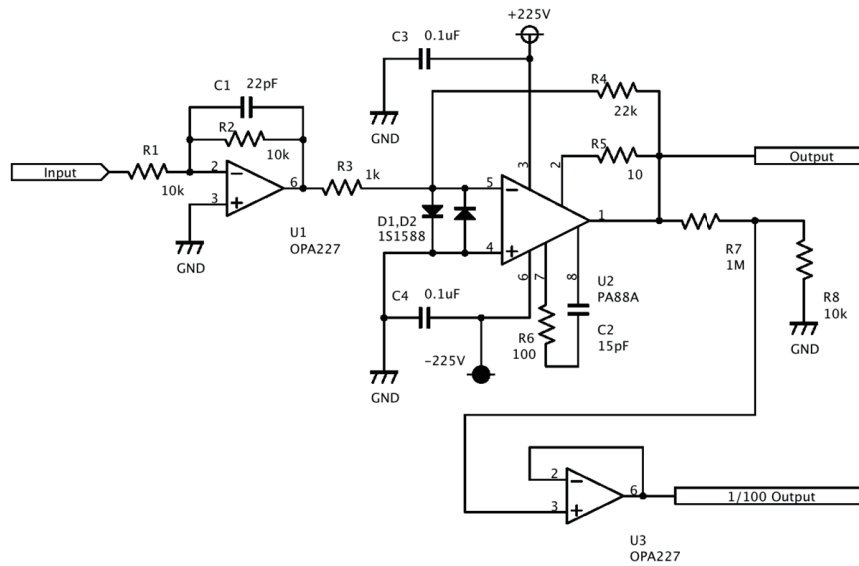


図 4.5: 高圧アンプ回路図

した。一方、斜入射 DP-AFM から改良し、リーク電流の低減を図った。母体部品全体へのバイアス印加を避け、母体とは絶縁したプローブのおさえ板ばねと、ねじを通してプローブ電位の配線をした。図 4.7 に示すように、探針を試料表面から離れた状態で、KEITHLEY 製 ピコアンメーター 6487 を用いて装置内に流れるリーク電流を測定した。電流 - 電圧特性からリーク抵抗  $R_{\text{leak}}$  を算出した結果、 $1.3 \times 10^{12} \Omega$  であった。同様の方法で斜入射 DP-AFM にて図 3.9 に示した構造のプローブホルダを用いて測定したところ、 $R_{\text{leak}} = 6.8 \times 10^{10} \Omega$  であったことから 2 桁の改善を確認した。

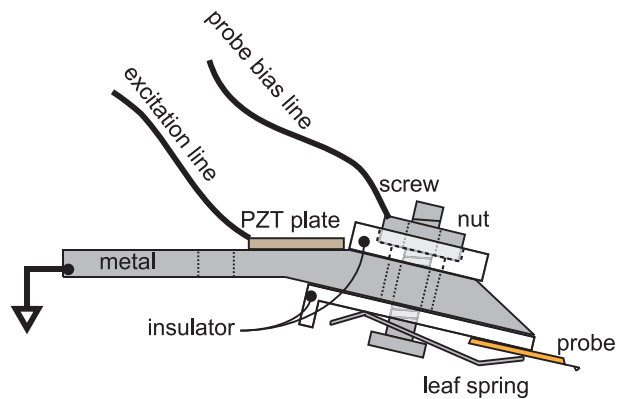


図 4.6: 光てこ用プローブホルダの構造模式図



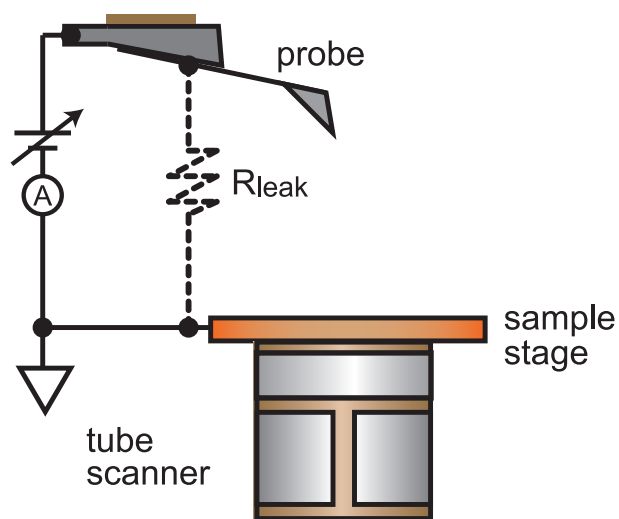


図 4.7: リーク抵抗測定の様式図

## 4.2 変位検出系の構成と評価

2 プローブのための縦入射光でこの法の構成を、設計段階での検討事項と共に説明する。その上で変位検出性能の評価を行い、特に高周波重畳法の効果と、2 つの光学系の干渉の有無についても確認する。

### 4.2.1 光学系の構成

本システムの光学系の特徴は光学顕微鏡の対物レンズが、プローブと試料を光学観察するための対物レンズと、レーザー光をカンチレバー背面へ集光するためのフォーカスレンズの2役を兼ねている点である。使用した対物レンズはガラス窓を介して観察、集光が可能な大きな作動距離と  $1\ \mu\text{m}$  程度の分解能を確保できる高い開口数を有するという条件からミットヨ製 M Plan Apo  $10\times$  を選定した。同レンズの作動距離は  $33.5\ \text{mm}$ 、開口数 NA は  $0.28$  である。光学顕微鏡の分解能は  $0.61 \times \lambda / \text{NA}$  で求められ、波長  $\lambda = 550\ \text{nm}$  とすると、 $1.2\ \mu\text{m}$  の分解能が見込まれる。

2 つの LD (HITACHI 製 HL6312G) は本体上部のあおり機構にそれぞれ固定し、カンチレバー背面へレーザー光を照射する位置調整を可能とした。レーザー光はコリメートの後、2 つのビームスプリッターを介してカンチレバーに真上から照射され、カンチレバー上部のレンズで集光される。レーザー光の理論上のスポットサイズおよび偏光方向を図 4.8 にまとめる。コリメートレンズに Thorlabs 製 352330、ハーフミラーにシグマ光機製 HBCH-10-550、偏光ビームスプリッターにシグマ光機製 PBS-10-6328、窓材に Edmund Optics 製 NT46-098、PD に浜松ホトニクス製 S5980 (受光面  $5\ \text{mm}$  四方4分割) を用いた。



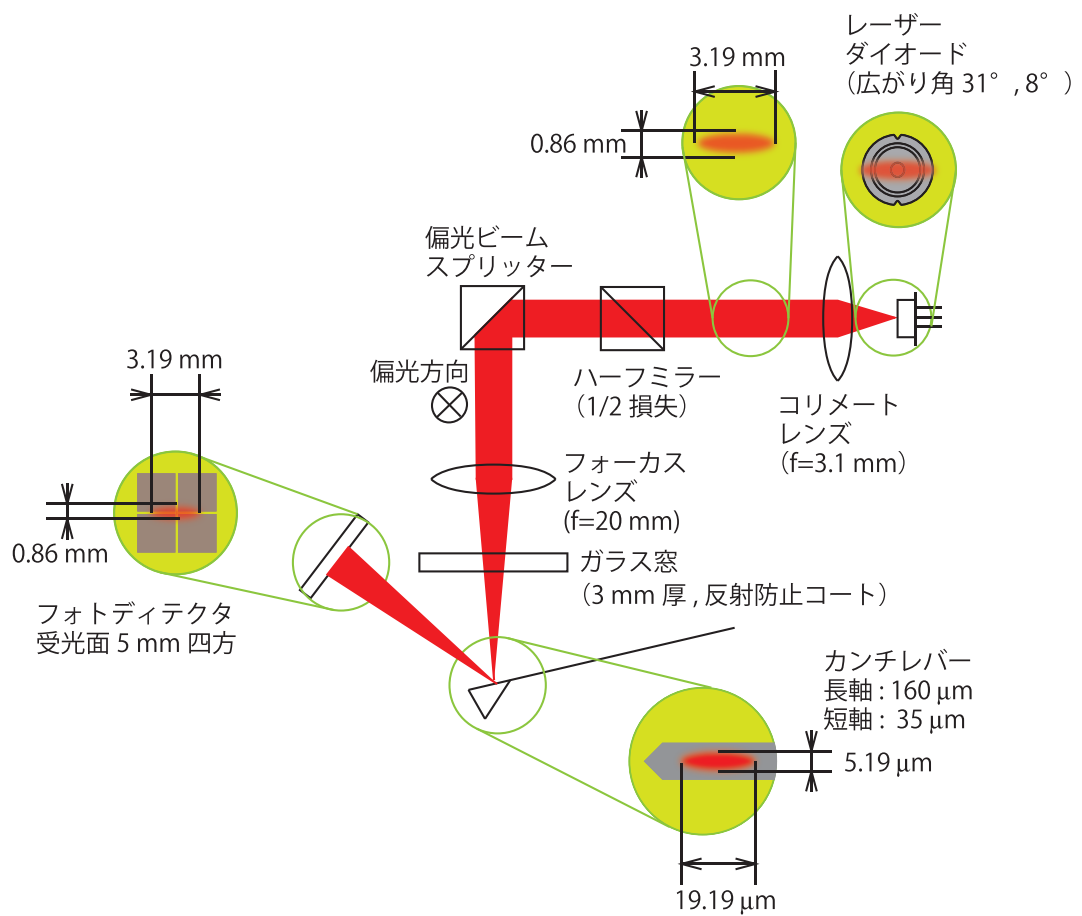


図 4.8: レーザー光のスポットサイズの計算値および偏光方向

プローブに ATEC シリーズを用いることを前提に、最小幅  $35\ \mu\text{m}$ 、最小長さ  $160\ \mu\text{m}$  のカンチレバー形状にレーザースポットが収まるよう、コリメートレンズを選定した。PD は、反射後のスポットの広がりを受光面の大きさを超えないこと、傾けて対物レンズ下に挿入しても光を遮りにくい薄型であることを条件として選んだ。

レーザ光の偏光が水平方向の状態に偏光ビームスプリッターへ入射するよう LD を取り付け付けた。そうすることで、カンチレバー背面で集光されて最小径となるときの、スポット長軸方向がカンチレバー長軸方向に平行となる。各 LD の出力パワーは  $4\ \text{mW}$  で使用し、ハーフミラーで  $1/2$  に減少して約  $2\ \text{mW}$  がカンチレバー背面へ照射される。

#### 4.2.2 探針変位検出系の評価

図 4.9(a) は本システム上で得たプローブの光学観察像である。偏光ビームスプリッタ上にメイジテクノ製 ビデオマイクロスコープ VM-1V(結像レンズ焦点距離:  $200\ \text{mm}$ ) を配置し、ホーザン製 CCD L-825( $1/2$  インチ) で像を得た。この光学観察システムで、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$  の 2 探針間ギャップを確認することができた。

一方、図 4.9(b) は、カンチレバーへレーザ光を入射した状態での光学観察像である。レーザースポットは直径  $75\sim 100\ \mu\text{m}$  程の円形となっており、カンチレバー幅より大きかった。原因として、実際の光学系では、理論的検討における条件と異なり、各レンズとレーザ光軸が一致していないことが考えられる。まず、コリメート段階で、特に高 NA で焦点距離が短い場合には高い光軸精度が求められるが、レンズマウント部品の加工精度、組立精度が不足している。さらに、集光段階では、カンチレバーへの位置調整をあまり機構で行っていることから、レーザ光軸は対物レンズの光軸に対して平行とは限らない。以上の理由から、カンチレバー内へ収まる状態でのレーザ集光ができなかったと考える。変位検出の上で、効率の低下はあるものの、AFM の動作に問題がないことから、変更無くこのまま使用することとした。

縦入射 DP-AFM システム上で測定したカンチレバーの熱振動ノイズスペクトルを図 4.10 に示す。用いたプローブは NanoWorld AG 製 NCHR であり、公称値のばね定数  $42\ \text{N/m}$  を採用して算出した検出系ノイズ密度は  $63\ \text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ 、変位検出感度は  $23\ \text{mV}/\text{nm}$  であった。尚、測定はガラス窓は取り外した状態で大気中で行った。

またここで、高周波重畳のオン、オフ時のノイズ密度の比較を行った。結果を図 4.11 に示す。オフ時には  $260\ \text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  であった検出系ノイズが、オン時には  $136\ \text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$  と、ほぼ半減していることが確認できた<sup>(iii)</sup>。ただし 2 プローブへ高周波重畳法を採用する際には、レーザ駆動の変調周波数の選択に注意が必要である。2 つの変調周波数が小さい場合、それらの差に相当する周波数のノイズが変位検出信号に生じるのが確認された。配線の上で電氣的なカップリングが生じているものと見られる。よって、2 つの変調周波数は、変位検出系の帯域よりも大きく離しておかなければならない。

<sup>(iii)</sup> 図 4.11 のオン時と図 4.10 の結果が異なっているのは、レーザ光の照射位置やフォーカス位置の違いによる。

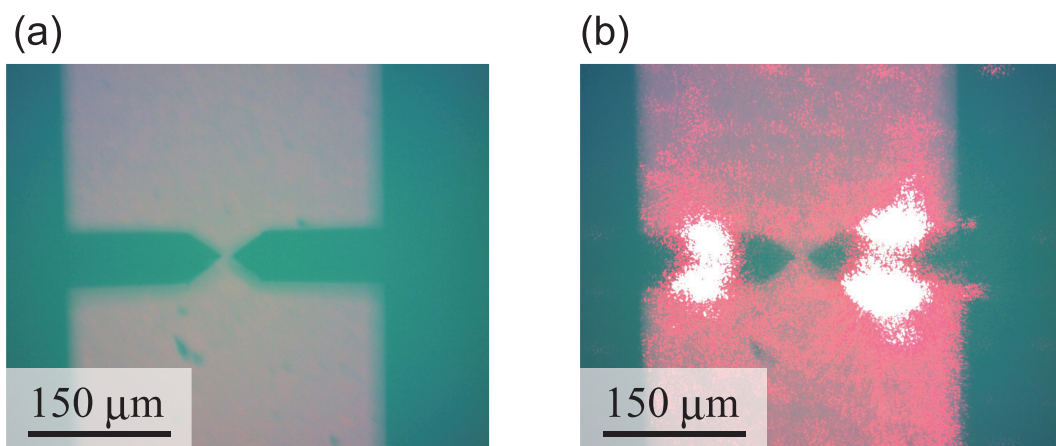


図 4.9: 縦入射 DP-AFM システム上で得たプローブの光学顕微鏡像: レーザーオフ時 (a), レーザーオン時 (b)

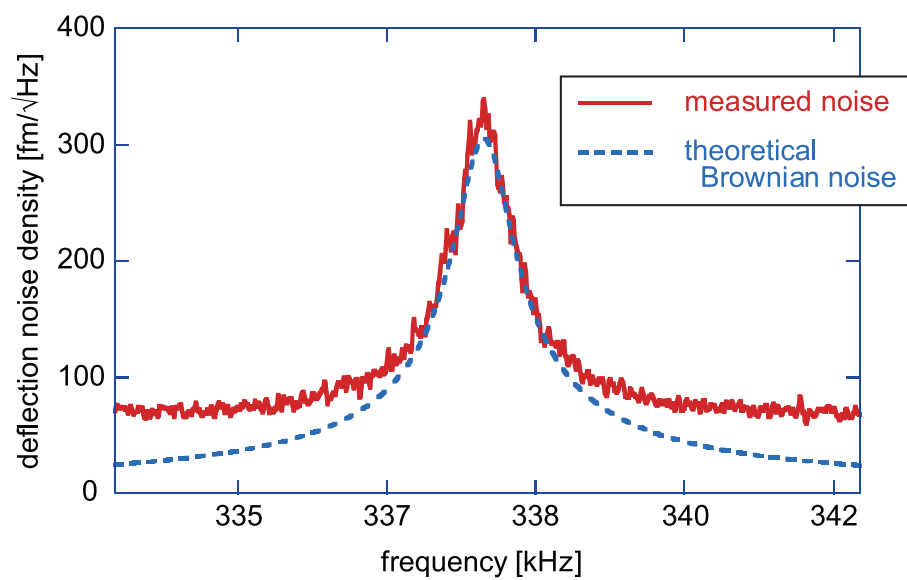


図 4.10: 縦入射 DP-AFM システム上で測定したカンチレバーの熱振動ノイズスペクトル

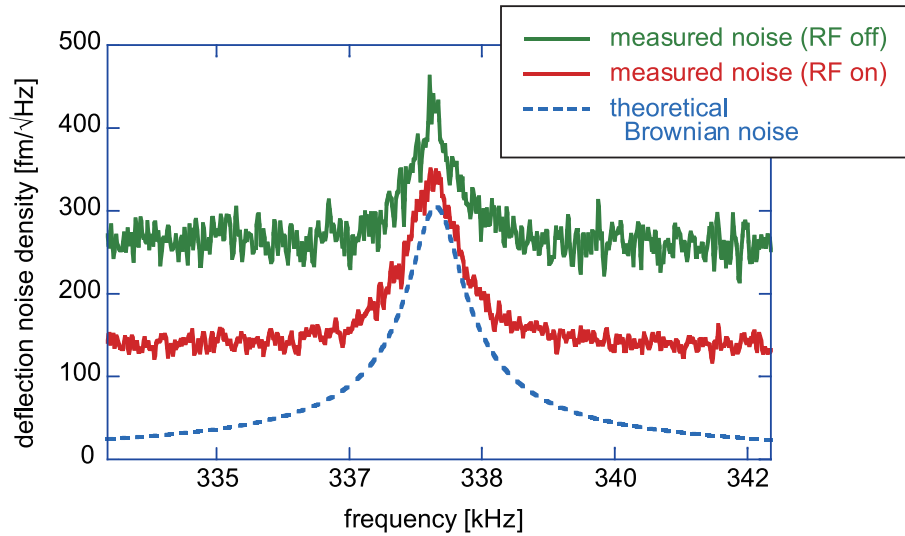


図 4.11: 高周波重畳オン, オフ時の変位検出信号の変位換算ノイズ密度比較

斜入射光でこの法では、3 次元的配置により、各プローブの光学面は互いに異なっていたが、縦入射光でこの法では、すべての入反射は同一面内でおこるため、一方のカンチレバーからの散乱光が他方の PD へ予期せず入射すること等による、干渉が心配される。ここでは、Probe2 へレーザー光を入射した場合の Probe1 の PD 出力を調べた。Probe2 の共振周波数 (337.713 kHz) 付近のノイズ密度スペクトルを図 4.12(a) に、Probe1 の共振周波数 (321.988 kHz) 付近のノイズ密度スペクトルを図 4.12(b) に示す。図 4.12(a) のスペクトルには Probe2 による熱振動ピークは見られず、Probe2 のカンチレバーからの散乱光が Probe1 の PD へ入射することによる影響が無いと分かった。一方、図 4.12(b) のスペクトルにおいても Probe1 による熱振動ピークは見られず、Probe2 のレーザー光の漏れ光が Probe1 のカンチレバーへ入射することによる影響が無いと分かった。また、Probe2 のレーザー光をオフとしたときのノイズ密度とも比較して変化がないこと、Probe1 と Probe2 の関係を入れ替えても同様に影響が無いことを確認した。

### 4.3 試料・プローブ駆動系の構成と評価

縦入射 DP-AFM では試料・プローブ駆動機構として、斜入射 DP-AFM で用いたチューブスキャナと慣性駆動スライダに加え、試料の粗動機構としてモーター駆動 XY ステージ、プローブの走査用スキャナを設けた。それらの構成、仕様を説明すると共に、縦入射 DP-AFM で用いた試料駆動チューブスキャナの仕様、慣性駆動スライダによるプローブ粗動の駆動量評価、アクチュエータ駆動に用いる高圧アンプのノイズ評価結果をあわせて示す。

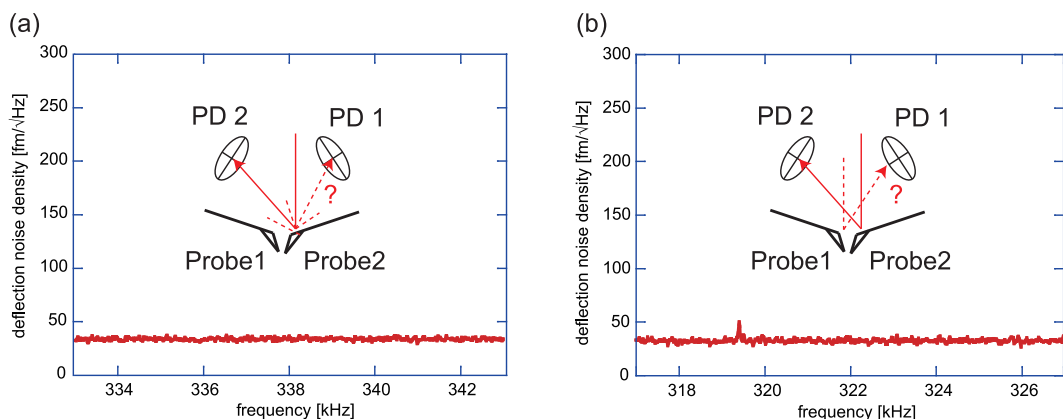


図 4.12: Probe2 ヘレーザー光を入射した場合の Probe1 の PD 出力ノイズ密度スペクトル: Probe2 の共振周波数 (337.713 kHz) 付近 (a), Probe1 の共振周波数 (321.988 kHz) 付近 (b)

#### 4.3.1 試料粗動機構として モーター駆動ステージの仕様

斜入射 DP-AFM では試料表面上の約 5 mm 角の範囲で探針位置を自由に動かし、その上でカンチレバーヘレーザー光を位置調整できた。しかし、縦入射 DP-AFM では光学観察用の対物レンズが光てこ系の一部としてベース (main base) に固定され、レーザー光の調整可能域はその 500  $\mu\text{m}$  角程の視野内に限られる。よって、AFM 走査前の大まかな試料位置あわせとして、試料ステージを  $xy$  軸方向に動かし、所望の位置を光学観察の視野内へ配置する必要がある。

このような理由で、試料の XY 粗動ステージとしてチューブスキャナの下部に DC モータと歯車、送りねじ、すべり案内からなる機構を設けた。真空下でも遠隔で駆動できる。DC モータの駆動は NF Electronic Instruments 製 ファンクションシンセサイザー 1910 を用いており、可動幅は  $xy$  軸方向それぞれに 9 mm である。15 mm 角の基板試料の使用を目安として想定しており、上記の可動幅によって十分全面を観察可能である。ただし、基板サイズとステージ位置に関しては、基板端がプローブ機構部へ接触しないよう配慮がいる。ストッパー機構などを設けていないため、可動幅を越えて駆動した場合の歯車の脱輪、DC モータへの過度の負荷力に注意する必要がある。また、大幅な位置移動には高さ変化も伴うため、XY ステージの駆動は、探針が試料表面から十分離れている場合に限る。

#### 4.3.2 プローブ微動機構として 各種スキャナの比較検討

3.6 節に説明したとおり、プローブ走査での AFM 観察を目的にプローブ用スキャナを設けることとした。各々のプローブが走査することで、ナノスケール材料への位置

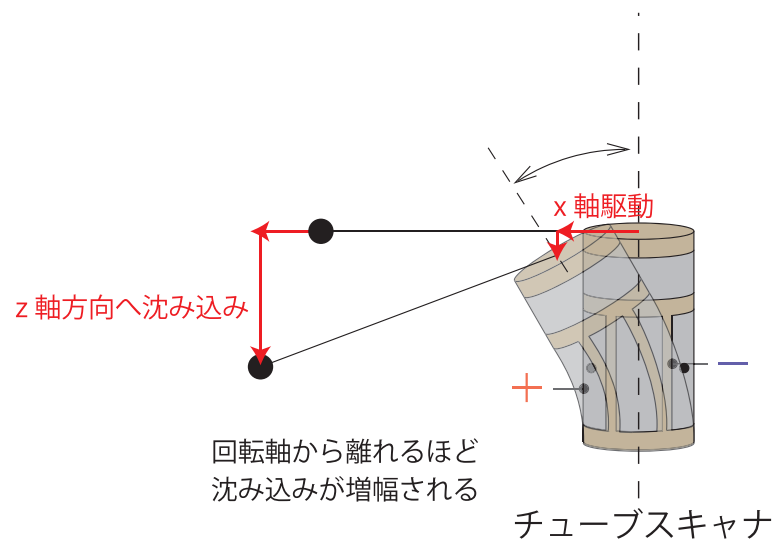


図 4.13: 駆動対象の取り付け位置によるチューブスキャナ回転運動の影響

合わせが効率よく行える。AFM に用いるスキャナには剛性、直交性、低ヒステリシスなどの特徴が必要であるが、さらに本システムではスキャナが慣性駆動スライダの可動部にマウントされていることから、軽量で小型である必要がある。また、駆動部から長く腕を伸ばすような形でプローブを取り付ける必要があるため、外部からの振動に弱くなったり、回転要素が増幅されるといった点が懸念される。図 4.13 は回転要素の増幅について示した模式図である。チューブスキャナのように、1 軸駆動の際にも厳密には回転運動を行っている場合がある。そこで駆動対象、つまり探針の取り付け位置が、回転軸から大きく離れるほど、回転運動の効果は増幅され、直交方向への沈み込みが起こるのである。

このような困難な条件下で、精度のよい走査を行えるスキャナを採用するため、開発過程では、チューブスキャナ、トライポッドスキャナ、剪断モード積層圧電アクチュエータスキャナ、フレクスチャスキャナと、4 種類のスキャナを試作した。ここでは、慣性駆動スライダの DC モードを用いた場合も含め、各スキャナのプローブ走査への適正を比較する。

図 4.14 には作製した各スキャナの写真、アドレスパターンサンプルを観察した凹凸微分像を示すとともに、得られた像から分かる各スキャナの特徴を表にまとめた。測定は縦入射 DP-AFM システムにて、走査信号として三角波を用いて行った。ヒステリシスの大きさは、「中心電圧における往路と復路の位置ずれ量」/「スキャン幅」 $\times 100$ [%]とした。アドレスパターンサンプルの Pt アイランドの形状から、印加電圧に対する発生変位の「線形性」、 $x$  軸と  $y$  軸の「直交性」、平面部での湾曲の有無（「平面性」）に注目し、その他の問題点を併せて図 4.14(h) にまとめた。Pt アイランドの輪郭の鈍さや、分解能は探針先端状態に依存しており、同一状態ではないことから、議論しない。



図 4.14(a) のように、試料をチューブスキャナで  $xy$  軸方向に走査する一方、プローブは  $z$  軸方向にのみフィードバック制御で駆動して像を得る場合、良好な線形性、直交性、平面性を示した。またヒステリシスは 5.2% であった。これに対し、以下に示すのはプローブを  $xy$  軸方向に走査し、同時に  $z$  軸方向にフィードバック制御して取得した結果である。

### 慣性駆動スライダ

慣性駆動スライダの DC モードで、プローブ走査を行った結果を図 4.14(b) に示す。線形性、直交性は保たれているが、平面部に波のような湾曲が観察され単純な線形傾き補正や 2 次関数の補正では修正できないため、定量的な高さ情報の取得に問題があった。また、大きな構造を駆動していることから、スライダや軸によって動きに個体差が大きい。特に、 $x$  駆動部と  $y$  駆動部が積層構造となっており、 $x$  駆動部が最下部にあるため、 $x$  駆動部をファストスキャン方向としたときに精度が落ちることも確認した。

### チューブスキャナ

用いたプローブ走査用チューブスキャナの設計図を図 4.15 に示す。試料用のチューブスキャナと同様の動作原理で、小型化したものである。図 4.14(c) の結果の通り、直交性、線形性とも問題なく、ヒステリシスも試料走査と同程度であった。しかし図 4.13 に示したとおり、チューブスキャナは回転運動を含んでいるため、回転軸から遠方に張り出したプローブでの走査では、チューブスキャナの外側に向かって変位するほど下に沈み込むという、傾斜を伴う運動になってしまう。実際には取得した AFM 像から、 $35^\circ$  の傾斜が確認された。この傾斜により  $z$  軸の可動レンジが著しく占有され、 $xy$  走査幅が  $1\ \mu\text{m}$  以下に限られるほか、急峻な傾きに追従する高いフィードバックゲインが必要であった。このようなチューブスキャナの首振りの問題は、側面の電極をさらに分割して逆方向の湾曲を起こし、回転を相殺することで防ぐことができる [66]。ただし、走査幅が縮小することは避けられない。

### 剪断モード積層圧電アクチュエータスキャナ

剪断モードの 2 つの積層圧電アクチュエータを変位方向を直交させて貼り合わせ、さらに  $z$  軸駆動のため同形状で縦モードの積層圧電アクチュエータを重ねてスキャナとした。動作の結果を図 4.15(d)(e) に示す。それぞれ用いた材質は富士セラミックス製 C6 材 PZT と、同 C2 材 PZT の 2 種類であり、C6 材はソフト系材料、C2 材はハード系材料に分類される。結果として、いずれも走査領域の右左で圧電定数が一定でない非線形性が顕著に見られた。ヒステリシスは、ソフト系材料での 30% に比べて、ハー

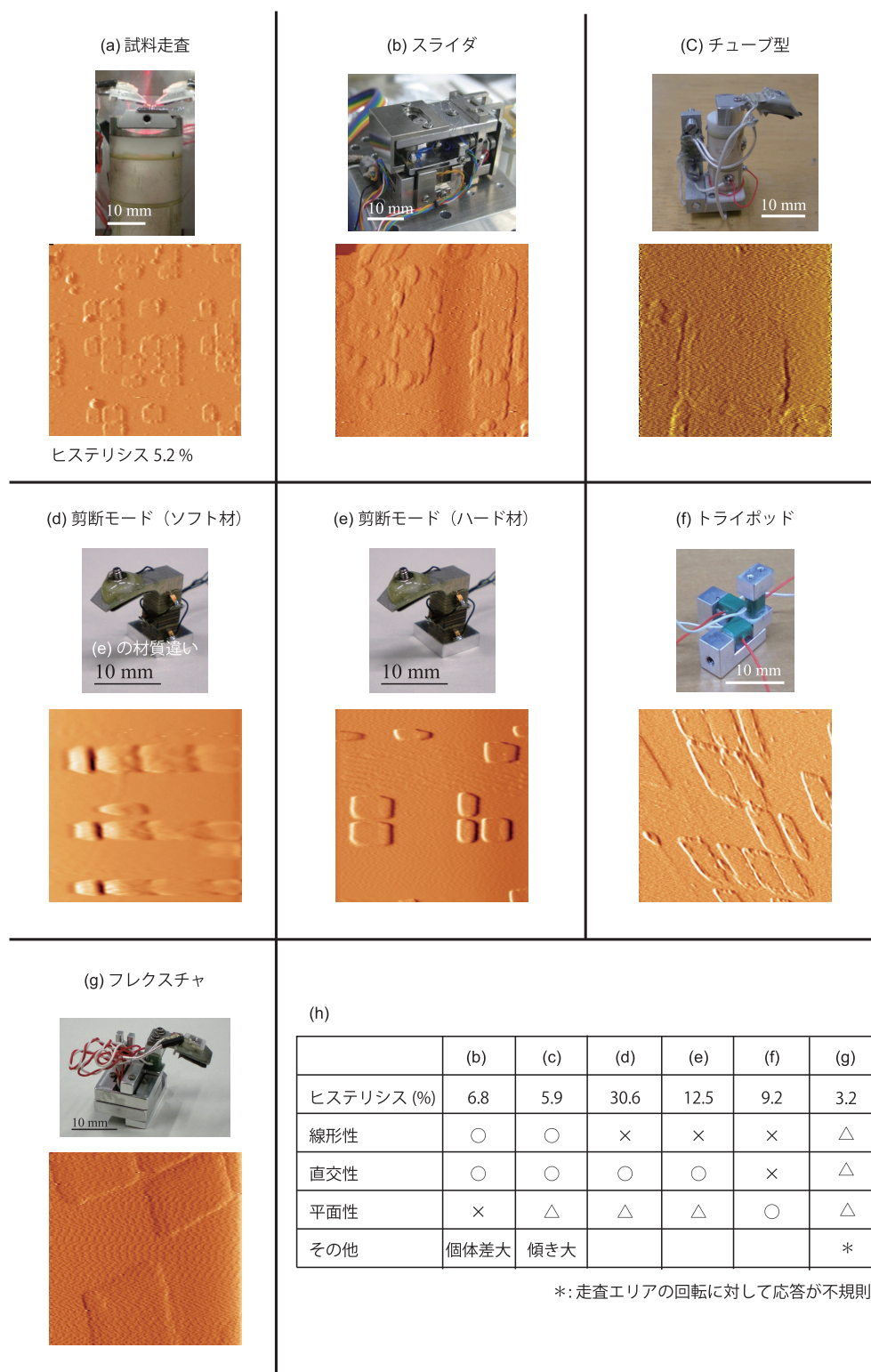
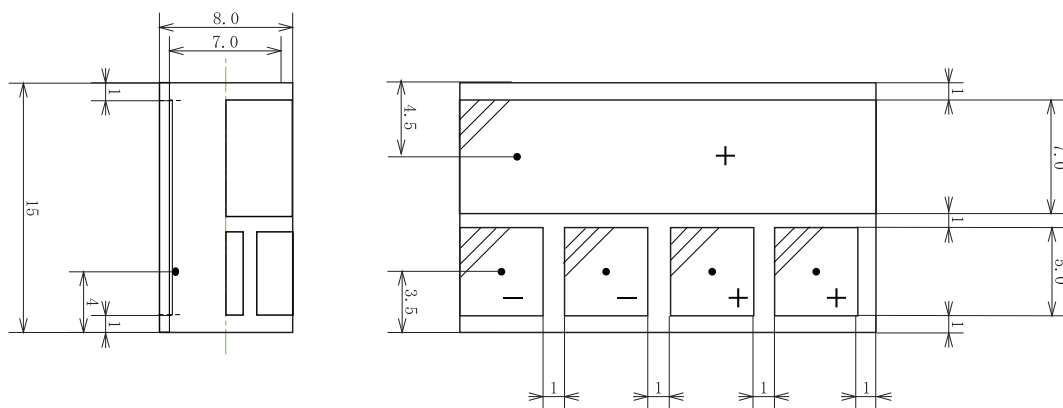


図 4.14: スキャナ写真及び各スキャナの走査で得たアドレスパターンサンプルの凹凸微分像: 試料スキャナ (a), スライダ (b), チューブ型 (c), 剪断モード PZT ソフト材 (d), 剪断モード PZT ハード材 (e), トライポッド (f), フレクスチャ (g); 特性の一覧表 (h)



材質	C82
内径	7.0
外径	8.0
単位: mm	全長 15.0

図 4.15: プローブ用チューブスキャナの設計図

ド系材料では 12.5% と半減された。このようなヒステリシスの問題は通常、SPM コントローラでスキャナの特性に合わせた信号補正を行うことで解決される。

### トライポッドスキャナ

トライポッドスキャナは一方の軸駆動に対して、もう一方の軸駆動素子が可動部を固定しており、正当な動作機構とは言い難いが、初期の SPM から用いられた構造である [14]。図 4.14(f) の写真のうち、緑色の部分が積層圧電アクチュエータ (NEC トーキン製 AE0203D04F) である。小型で大きな変位 (150 V で  $4.6 \pm 1.5 \mu\text{m}$ ) を発生する一方、仕様で許容される印加電圧は正電圧のみであるため、入力する信号にオフセットを加えて正電圧帯で駆動した。形状観察の結果を見ると、平面性は良好であるが、線形性、直交性が失われていることが分かった。またトライポッドスキャナの  $xy$  軸駆動は水平面内の回転駆動であり、プローブの張り出しによる増幅率の非対称性から、 $x$  軸方向と  $y$  軸方向とで駆動量が異なった。その歪みは複雑で、補正には困難がある。

### フレクスチャスキャナ

フレクスチャスキャナは板ばね構造を含み、高速で平面的な動きをすること、薄型に作製して光学顕微鏡のステージへ組み込めることなどから、近年、AFM 装置にも多く採用されている。しかし、構造が複雑で小型化は容易ではない。図 4.14(g) に示すように、小型化により駆動には構造上の無理なひずみが生じ、線形性や直交性が損なわれた。最も大きな問題は、走査エリアの回転に対して不規則な応答を示した点である。

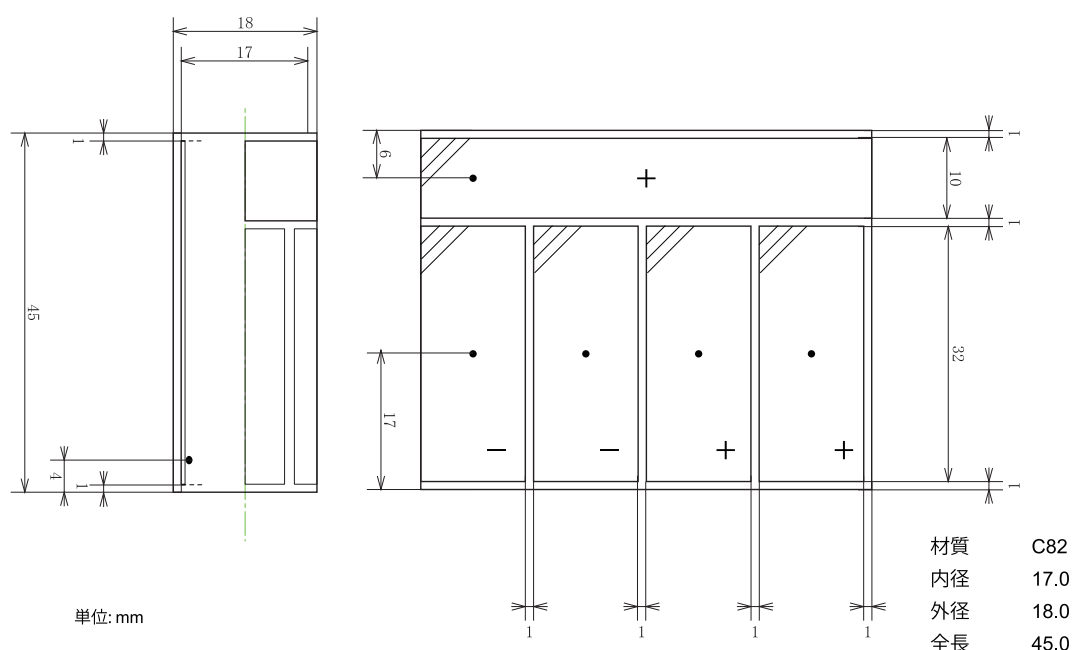


図 4.16: 試料用チューブスキャナの設計図

以上を総括してプローブ走査用のスキャナとしてはハード系材料の剪断モード PZT を採用した上で、素子のヒステリシスや非線形特性に対する補正を施した走査信号を用いることが有効であると結論づける。

### 4.3.3 試料スキャナの駆動量評価

試料の走査に用いたチューブスキャナの設計図を図 4.16 に示す。図 4.16 の寸法に則し、式 (2.9)-(2.11) を用いて算出すると、 $xy$  軸方向に  $69.3 \text{ nm/V}$ 、 $z$  軸方向に  $5.3 \text{ nm/V}$  の駆動量が見込める。ここで各パラメータの意味および使用した値を表 4.1 に示す。なお、基板厚みは  $0.5 \text{ mm}$  を想定した。一方、アドレスパターンサンプルの AFM 観察像から実際の駆動量は  $xy$  軸方向に  $78.4 \text{ nm/V}$ 、 $z$  軸方向に  $4.7 \text{ nm/V}$  と見積もられた。

### 4.3.4 プローブ粗動機構の駆動量評価

慣性駆動によるプローブ駆動量の見積もりを行った。慣性駆動は 2 探針間の位置調整のために用いるもので、探針間の衝突を避けつつ、効率よく位置決めをする上でパルスあたりの駆動量は必要な情報である。図 4.17 に示すように、慣性駆動パルス印加前後でアドレスパターンサンプルの AFM 像を取得し、探針位置の変化を算出した。

表 4.1: チューブスキャナに関するパラメータ

$L_x$	32 mm
$L_z$	10 mm
$V$	300 V <sub>p-p</sub>
$d_{31}$	266 pm/V
$D_{\text{scanner}}$	17 mm
$t_{\text{scanner}}$	0.5 mm
$h_{\text{sample}}$	10.5 mm

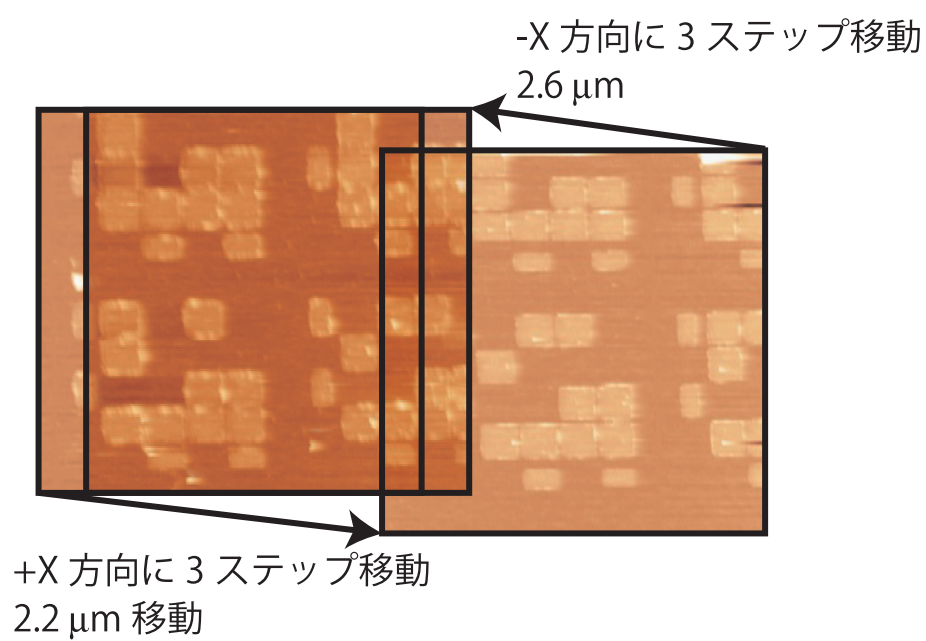


図 4.17: 慣性駆動ステップ移動による表面形状取得位置の変化

表 4.2: 慣性駆動による  $z$  軸駆動量; 圧電アクチュエータの端子間印加電圧は L パルスで 300 V, S パルスで 120 V

	パルス極性と大きさ	駆動量 [nm]
Probe1	+L	113
	-L	317
	+S	4
	-S	25
Probe2	+L	362
	-L	354
	+S	37
	-S	44

Probe1、Probe2 の  $xy$  軸駆動について、L パルスと S パルスの 2 種類の大きさのパルスで駆動量を調べた。圧電アクチュエータの端子間に印加した電圧は L パルスで 300 V、S パルスで 120 V である。L パルスでは 3 回、S パルスでは 10 回のパルス印加の前後で AFM 観察を行い、1 パルスあたり平均の駆動量と駆動方向を算出した。このとき、プローブスキャナとしてトライポッドスキャナを取り付けた状態で測定した。

結果を図 4.18 にまとめる。L パルスでは 380 ~ 1500 nm、S パルスでは 0 ~ 190 nm の駆動量となり、各パルスの最小値と最大値で 4 倍以上のばらつきがあった。また、個体差が大きく、駆動量の大きい方向や  $xy$  軸からのずれにもプローブ間の共通性がないと分かった。

一方、 $z$  軸方向の駆動量は、フィードバックの応答域内でパルスを印加し、前後の探針 - 試料間距離変化量から求めた。その結果を表 4.2 に示す。L パルスは 5 回の平均値、S パルスは 10 回の平均値である。Probe1 の + 方向で特に駆動量が小さいという特徴を確認した。

本測定結果を、以後の位置決め時の目安とした。一方、スライダの摩耗状態や異物混入によっても駆動量が変化することから、駆動量の一覧は定期的な計測で更新していくことが必要である。

#### 4.3.5 高圧アンプのノイズ評価

探針と試料の駆動に用いる高圧アンプのノイズ評価を行った。慣性駆動スライダのための MESS-TEK 製アンプと、試料スキャナ、プローブスキャナのための自作アンプの 0 V 出力における出力ノイズ密度スペクトルと、デジタルオシロスコープ (Tektronix 製 TDS2024B) で確認した出力波形を図 4.19 に示す。



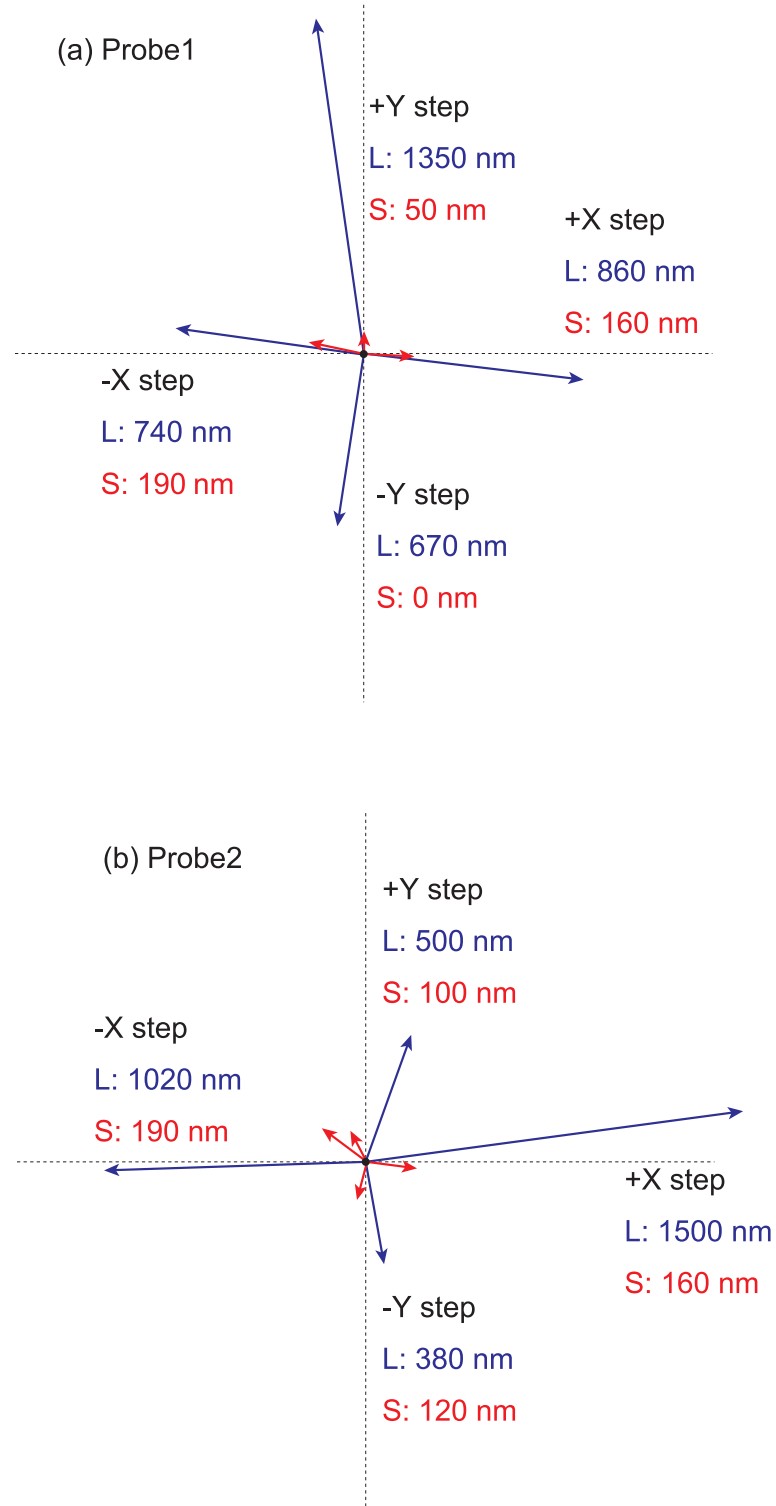


図 4.18: 慣性駆動の 1 ステップあたりの移動量: Probe1(a), Probe2(b); 圧電アクチュエータの端子間印加電圧は L パルスで 300 V, S パルスで 120 V

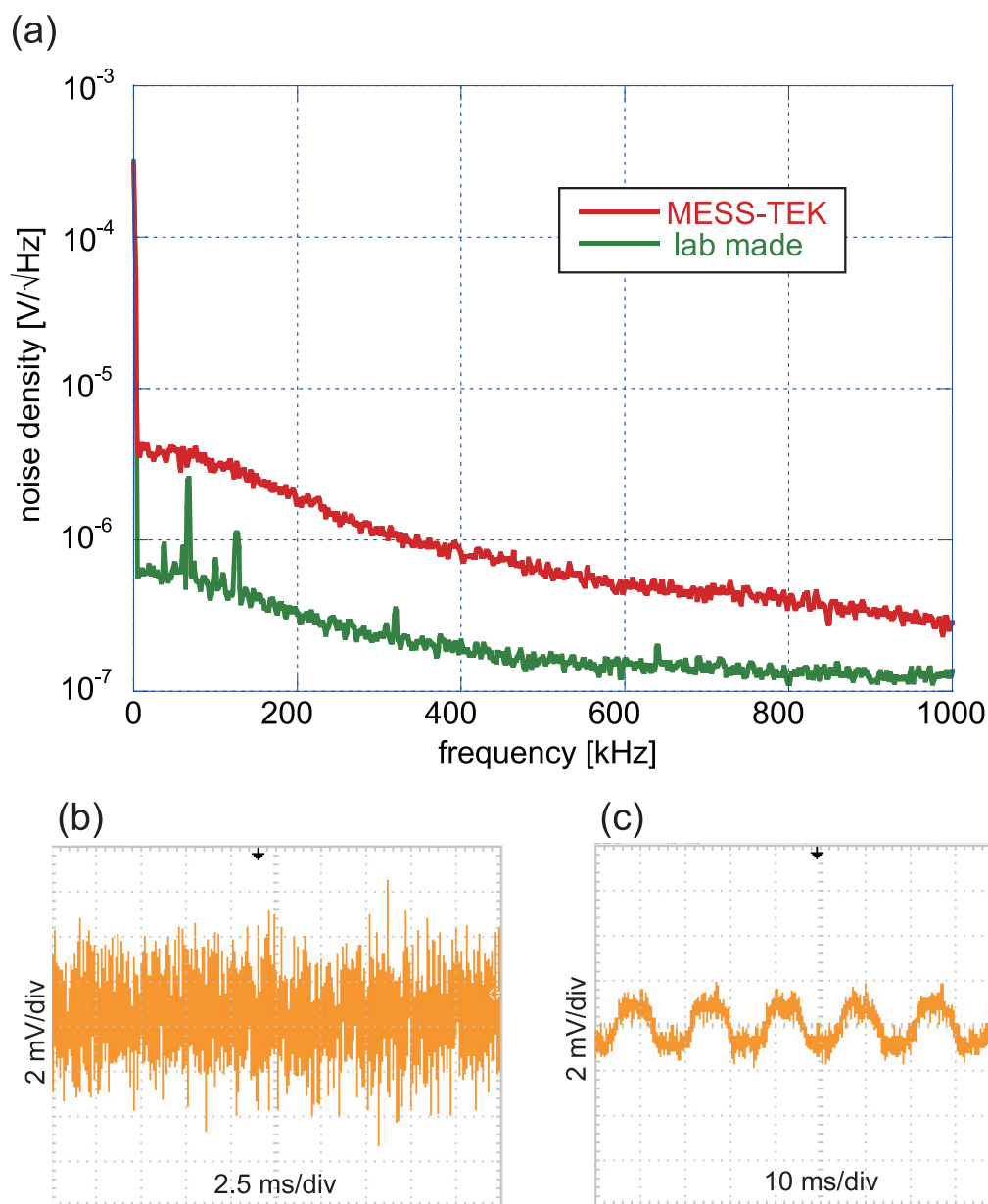


図 4.19: 高圧アンプの出力ノイズ密度スペクトル (a), MESS-TEK 製アンプの出力波形 (b), 自作アンプの出力波形 (c)

全体のノイズレベルは MESS-TEK 製アンプで高く、自作アンプでは特定周波数での発振ノイズが確認された。オシロスコープで確認できるそれぞれの振幅  $4 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ 、 $2 \text{ mV}_{\text{p-p}}$  は、各対象アクチュエータ (慣性駆動スライダおよびトライポッドスキャナの  $z$  軸) の駆動量に換算して  $27 \text{ pm}_{\text{p-p}}$ 、 $40 \text{ pm}_{\text{p-p}}$  に相当する。

ここで、カンチレバーの共振周波数付近のノイズは直接に探針の振動ノイズとなるため注意が必要である。対策なしの状態では慣性駆動スライダへの電圧ノイズにより圧電アクチュエータが駆動し、カンチレバーが加振されることが確認された。ここで対策として、容量性の素子であるアクチュエータに、抵抗を直列に挿入することで LPF を形成した。図 4.20 に、アンプの出力に直列に挿入する抵抗値を変化させた場合の、圧電アクチュエータの駆動電圧および探針変位信号のノイズ密度スペクトルを示す。用いたプローブは ATEC-FM である。図 4.20(e) において出力端子とアクチュエータを直接接続した場合、出力をオフとした場合に測定された本来の熱振動ノイズピークよりも全体のノイズレベルが高く、複数のノイズピークが現れた。よって、カンチレバーはノイズによって励振されていると分かる。ここで  $100 \Omega$  の抵抗を挿入することで、図 4.20(b) から分かるように、カットオフ周波数  $150 \text{ kHz}$  程度の LPF が形成され、 $1 \text{ M}\Omega$  の抵抗を挿入した場合は、カンチレバーの励振は抑えられた。

図 4.21 中に、常用に設定した各チャンネルのカットオフ周波数をまとめた。AFM 観察中のカンチレバーの共振周波数帯のノイズはカットしたいが、一方で、カットオフ周波数を下げすぎると慣性駆動パルスに応答しなくなるという問題があることから、慣性駆動使用時に設定する SS(stick-slip) LPF とそれ以外に設定する DC LPF とをスイッチで切り替えることとした。

一方、自作アンプでは、共振周波数とは異なる特定周波数 ( $60 \text{ Hz}$ ) のノイズであるため、カンチレバーが加振されるなどの問題は生じなかった。

## 4.4 多環境動作

縦入射 DP-AFM 開発による最大の進展は真空下および液中での AFM 観察が可能となった点である。本節では、大気中、真空下での AFM 観察の結果および、液中観察のための構成と結果を示す。また、各環境下でのカンチレバー振動の相互干渉について評価する。

### 4.4.1 大気中での AFM 動作

縦入射 DP-AFM によって、polymerized-hexadiyne-1,6 bis(p-toluene-sulphonate) 単結晶 (poly-PTS 単結晶) の大気中高分解能 AFM 観察を試みた。poly-PTS はポリジアセチレンの一種であり、その分子構造と結晶構造のモデルを図 4.22 に示す。劈開により容易に清浄な  $bc$  面を得ることができ、これまでに超高真空 [40]、液中 [179]、フォー

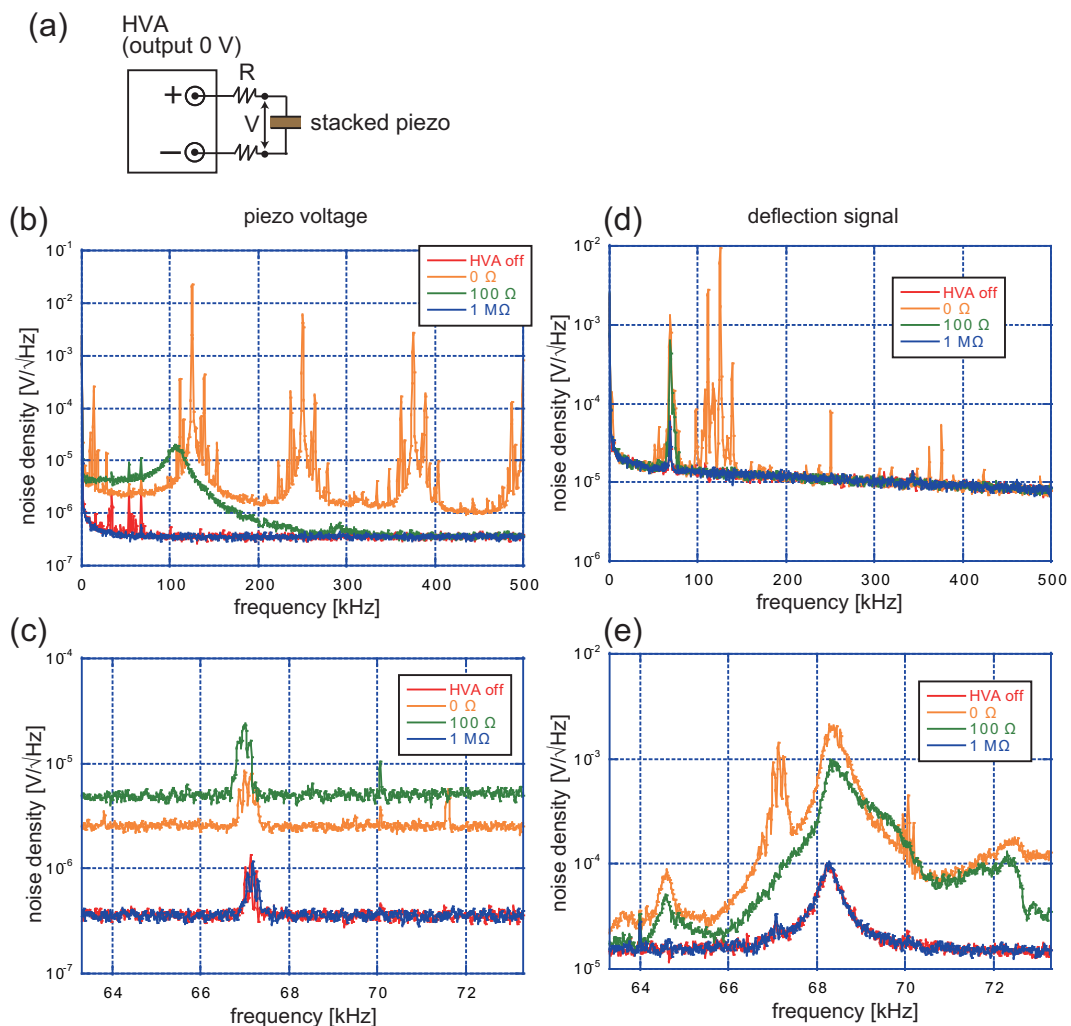


図 4.20: 高圧アンプ (慣性駆動スライダ用) の出力ノイズの影響と LPF の効果: 駆動電圧計測の模式図 (a), 駆動電圧のノイズ密度スペクトル (広域) (b), 駆動電圧のノイズ密度スペクトル (カンチレバーの共振周波数付近) (c), 探針変位信号のノイズ密度スペクトル (広域) (d), 探針変位信号のノイズ密度スペクトル (カンチレバーの共振周波数付近) (e)

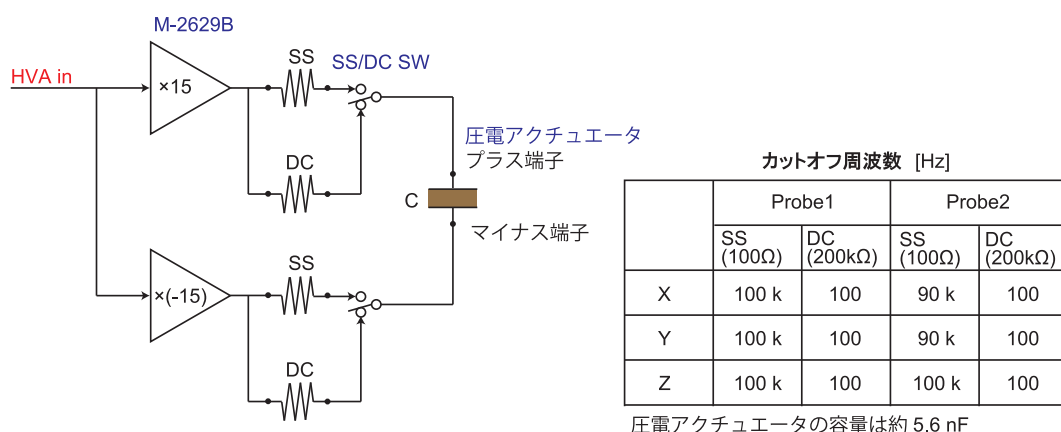


図 4.21: LPF の構成と設定値

スモジュレーション [186]などで分子分解能が得られている。プローブには NanoWorld AG 製 PPP-NCH (ばね定数: 42 N/m) を、プローブのフィードバック駆動にはプローブ用チューブスキャナを用いた。図 4.23 は大気中で得た、poly-PTS 単結晶 *bc* 面の AM-AFM 像である。観察時のカンチレバーの共振周波数は 261.2 kHz、振幅は 22 nm であった。分子分解能を得ることはできなかったが、単層ステップ構造や、ステップ端から外れた鎖状構造が確認できた。

#### 4.4.2 真空下での AFM 動作

縦入射 DP-AFM において真空下での AFM 観察を試みた。プローブと試料からなる観察ユニットを真空チャンバ内へ収め、真空観察セットアップとした時の AFM 本体の写真を図 4.24(a) に、変位検出のためレーザー光が通るガラス窓の写真を図 4.24(b) に示す。ガラス窓はフランジとなるベース中央に、O リングを挟んで据え付けた。プローブのフィードバック駆動にはトライボッドスキャナを用いた。

チャンバ内をロータリーポンプで真空化し、ペンタセン薄膜の FM-AFM 観察を行った。ペンタセンは有機半導体として知られ、有機トランジスタへの応用に関して多くの研究がなされている材料である [187–189]。対象としたのは真空蒸着法によって熱酸化膜付き Si 基板上に成膜された試料である。ペンタセンの分子構造と真空下で観察した FM-AFM 像を図 4.25 に示す。プローブには NanoWorld AG 製 NCH(ばね定数: 42 N/m) を用い、観察時の条件は真空度  $1.3 \times 10^{-1}$  Pa 以下、カンチレバーの共振周波数 287.705 kHz、周波数シフト量  $-9$  Hz、振幅 5 nm であった。ペンタセン薄膜に特有の、樹上グレイン構造が確認できる。ロータリポンプを作動させたまま AFM 観察を行ったが、振動による影響はなく良好な像が得られた。なお、ターボ分子ポンプを用いることで、 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa まで真空度を向上させることが出来た。

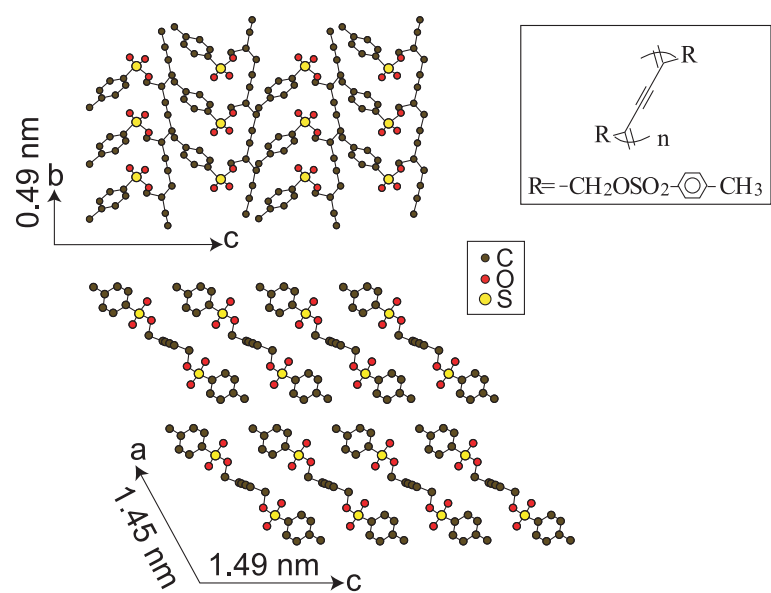


図 4.22: poly-PTS 単結晶の分子構造と結晶構造のモデル

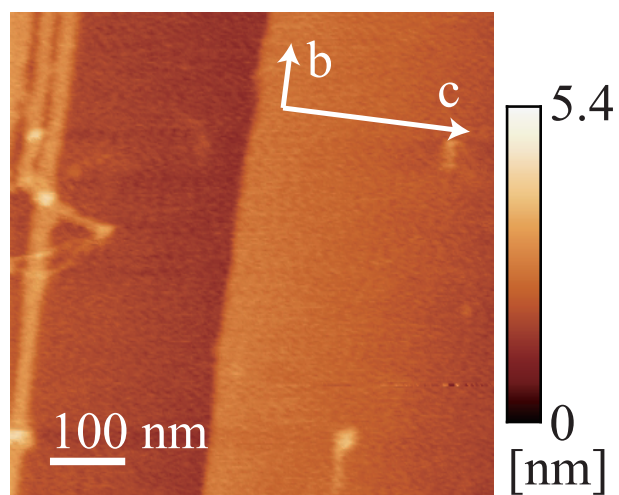


図 4.23: 大気中で観察した poly-PTS  $bc$  面の AM-AFM 像



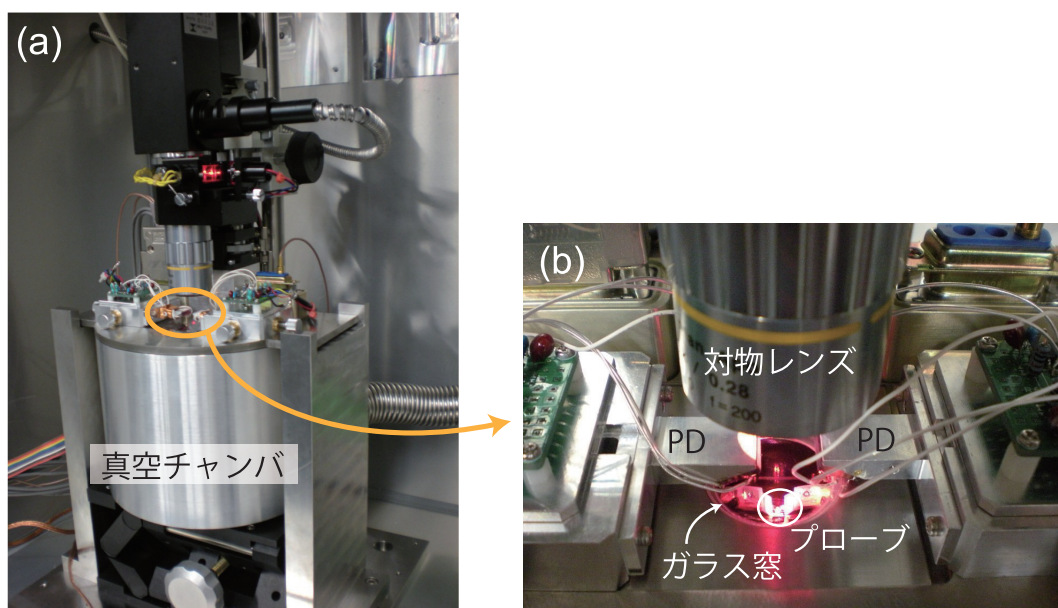


図 4.24: 真空観察セットアップ時の AFM 本体 (a) およびガラス窓 (b) の写真

#### 4.4.3 液中での AFM 動作

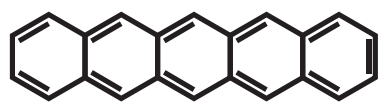
本システムで液中 AFM 動作を可能とするために専用ガラス窓と、ステンレス製のガラスホルダを作製した。真空動作時のガラス窓と O リングを取り外し、これらを代わりに取り付けることで、カンチレバーホルダの直上にガラス窓を配置して、ガラス窓の底面と試料の間に超純水を挿入した。超純水は表面張力によってガラス窓、プローブ、試料の間に架橋し、維持された。図 4.26(a) はベースの上部からガラス窓を見下ろした写真である。試料ステージ上部の側面写真および構造模式図もあわせて示す。プローブのフィードバック駆動にはトライボッドスキャナを用いた。なお、液中観察セットアップ時には、対物レンズの光路に厚さ 4 mm のガラスと厚さ 3.5 mm の液体の層が挿入されるため、2.2 mm の焦点距離変化が見積もられるが、対物レンズの Z ステージの可動域内で、図 4.27 の様にカンチレバーへ焦点を合わせることができる。

以上の様なセットアップのもと、Au(111) 面の超純水中 AM-AFM 観察を行った。雲母基板の上にエピタキシャル成長させた金薄膜を対象に、プローブには NanoWorld AG 製 PPP-NCH(ばね定数: 42 N/m) を用いて、振幅を 15 nm とした。その結果、図 4.28 に示すように安定した AFM 動作を確認した。

#### 4.4.4 カンチレバー振動の相互干渉評価

大気中や液中では片方のプローブホルダやカンチレバーの振動が大気や液体を介して伝搬し、他方のカンチレバーの振動へ影響を与えることが懸念される。探針 - 試料

(a)



pentacene ( $C_{22}H_{14}$ )

(b)

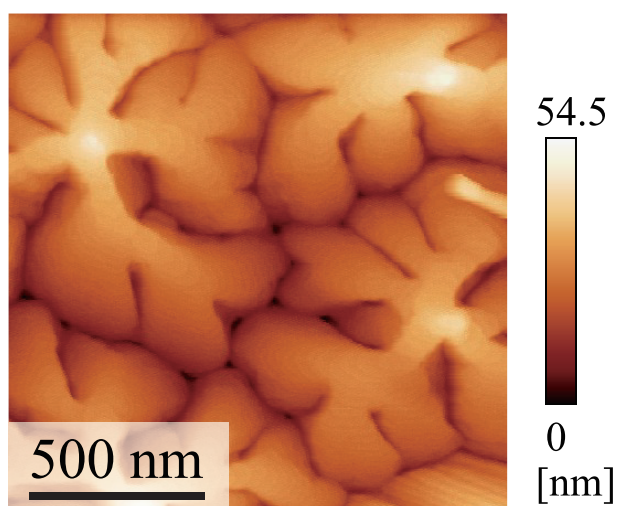


図 4.25: ペンタセンの分子構造 (a) と真空下で観察したペンタセン薄膜の FM-AFM 像 (b)

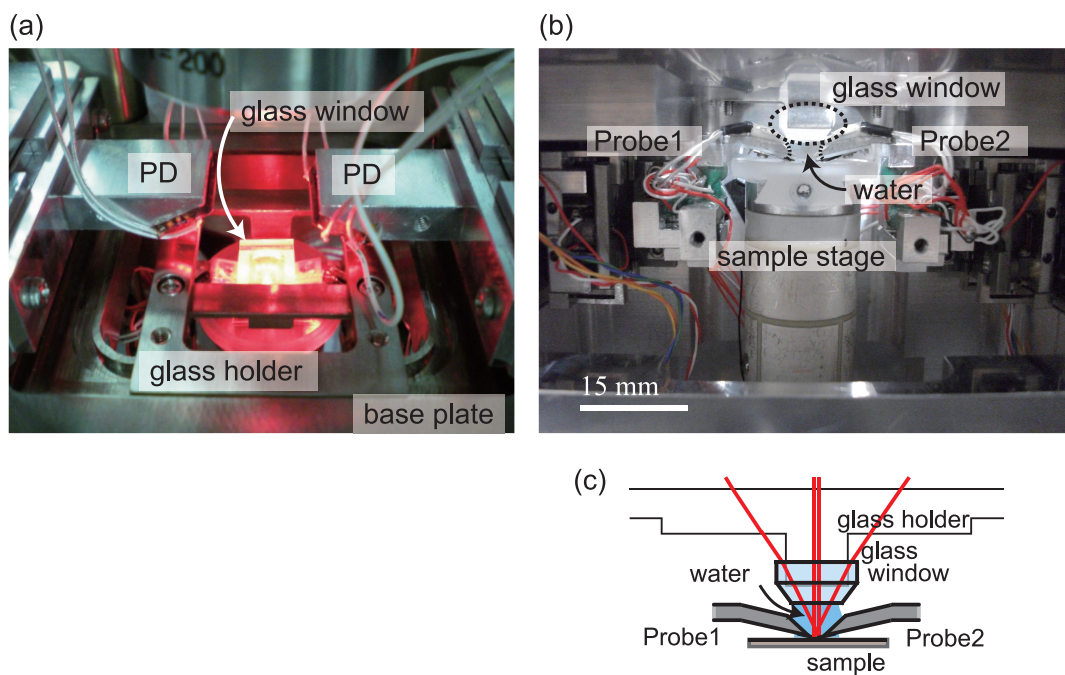


図 4.26: 液中観察セットアップ時の試料ステージ上部の写真 (a), 側面写真 (b) および構造模式図 (c)

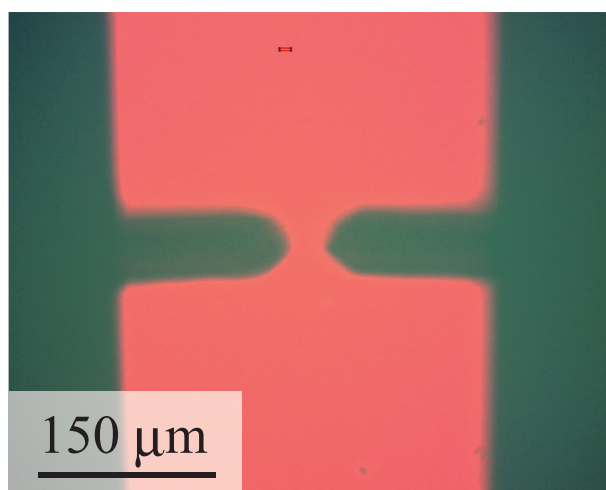


図 4.27: 液中観察セットアップで光学顕微鏡観察した 2 プローブ

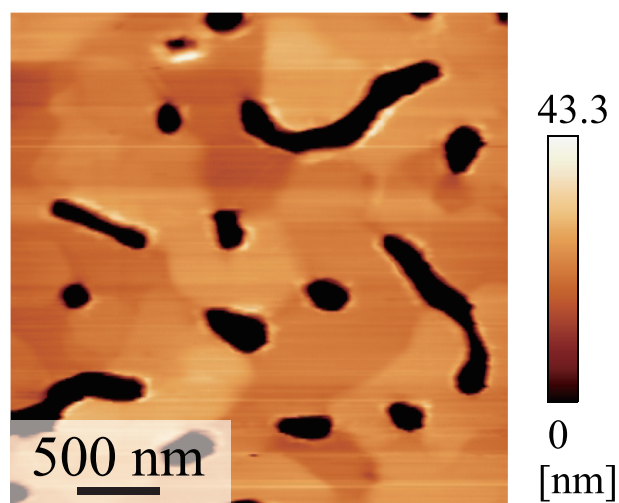


図 4.28: 超純水中で観察した Au(111) 面の AM-AFM 像

間の相互作用力以外の要素でカンチレバーの振動が変化することは、AFM の動作を不安定化させ、2 探針の連携動作を阻害する。ここでは、カンチレバーを励振する際に生じる、他方のカンチレバーへの干渉を各環境ごとに調べた。

Probe1 と Probe2 の励振用 PZT プレートに片方ずつ励振信号を入力し、Probe1 のカンチレバーの振動振幅を計測した。ネットワークアナライザとして Agilent Technologies 製 4395A を用いた。測定は、真空中 ( $1.3 \times 10^{-1}$  Pa 以下)、大気中、超純水中のそれぞれで行い、環境による振動伝達の違いを確かめた。真空中と大気中での測定時にはプローブとして ATEC-NC を用い、探針間隔  $3 \mu\text{m}$  程度、超純水中での測定時には PPP-NCH を用い、探針間隔を  $10 \mu\text{m}$  程度とした。また、Probe2 の変位検出用レーザーはオフ状態とした。

結果を図 4.29 に示す。すべての測定で、Probe1 と Probe2 の励振時に同様の形状のスペクトルが得られた。つまり、Probe1 のカンチレバーは Probe1 自身の励振だけでなく、Probe2 の励振にも応答していることが分かる結果である。

真空中と大気中での結果には共振周波数にピークが見られ、真空中でより高い Q 値を確認した。自身の励振への応答が、他方の励振への応答に比べて 40 dB 大きく、さらに実験時には 2 つのカンチレバーの異なる共振周波数でそれぞれ励振するため、実際には 3 桁近い応答感度の差があるといえる。従って、2 つのカンチレバーの共振周波数がスペクトルピークが重なるほどに近い場合を除いては、これらの干渉は問題にはならない。

一方、超純水中の結果では、多数のピークがあり、共振周波数を見つけることができない。これは、液中 AFM での課題として知られるスプリアス [190–192] が発生したものである。PZT を用いた機械的励振では、振動はプローブホルダを介してカンチレバーへ伝わるが、液中ではプローブホルダなど、カンチレバー以外の部分の共振特性



が液体を通して伝わるため、複雑なスペクトルとなってしまう。特に液中ではカンチレバーの共振の Q 値が一桁に低下していることもあり、このようなスペクトルから真の共振周波数を見つけることは困難である。また、図 4.29 の結果から、超純水中では探針間隔が  $10\ \mu\text{m}$  と大きかったにも関わらず、自身の励振への応答は、他方の励振への応答に比べて 20 dB 大きいだけであり、真空下や大気中よりも他方の振動の影響を強く受けることが分かった。このような問題は、液中での 2 プローブ動作の安定性を損なわせる。本構成において、2 プローブ同時動作を試みたところ、NanoWorld AG 製 NCH をプローブとし、2 つのプローブを  $50\ \mu\text{m}$  ほど離れた状態で 2 プローブ同時の AFM 観察が可能であることを確認した。このとき励振スペクトルの複数のピークの内、それぞれのプローブで最も大きなピークの周波数で励振した。しかし、予想される真の共振周波数近辺のピークに合わせて励振周波数を設定した場合にはフィードバック制御が正常に行われなかった。

スプリアスの見られる複雑な振動特性の元では、探針による力測定の結果を定量的に解析することは難しい。この問題は PZT のような間接的な励振方法ではなく、強度変調したレーザをカンチレバーに照射し、光熱効果によってカンチレバーのみを励振する光熱励振法 [190,191] や、磁性を持たせたカンチレバーをコイルで変調した磁気で励振する磁気励振法 [193] などの直接的な励振方法を導入することで、改善されることが知られている。DP-AFM にもこれらを導入し、まずは励振特性の複雑さを低減した上で、2 プローブ間の相互作用による AFM 動作への影響を詳細に検討することが必要である。

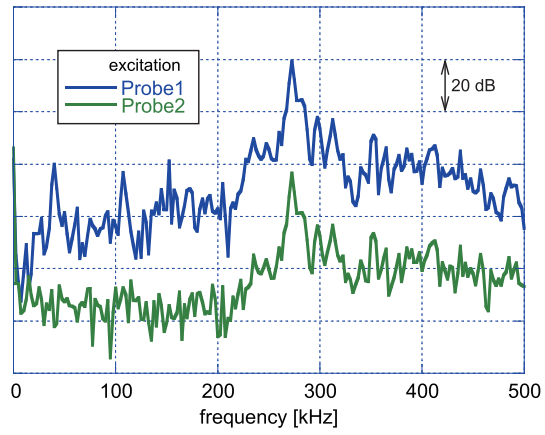
## 4.5 ドリフト評価

AFM 本体の部材は主に金属であるが、熱分布変化に伴い各機構部が膨張、収縮することで探針と試料の相対位置が意図せず変化する、いわゆる熱ドリフトが生じる。ナノスケールの微小な構造を対象に探針を位置決めするには、熱ドリフトを可能な限り抑え、位置決め安定性を向上させる必要がある。縦入射 DP-AFM システムでは温度を一定に保ち熱ドリフトを防ぐため、AFM 本体をペルチェユニット (坂口電熱製 PSR-BV $\alpha$ 248-12A) による温度変調機能を付加した保温庫 (シロ産業製 M499-1CB) に収めた。また、測定中の機械的振動ノイズを防ぐため、保温庫は除振台 (特許機器製 DLS-78) 上に配置している。

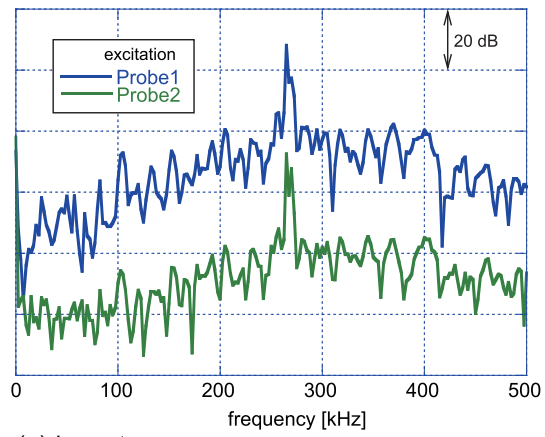
図 4.30 に保温庫の写真を示す。図 4.30(a)(c) にあるように、保温庫の背面壁へ 2 つのペルチェユニットを設け、外壁に放熱のためのフィンが取り付けられている。振動ノイズ源となるためファンは用いていない。EUROTHERM 製 コントローラと KIKUSUI 製 電源 PAK35-20A を用いて目標温度へのフィードバック制御を行った。

コントローラの目標値を  $26\ ^\circ\text{C}$  と設定し、保温庫の扉を閉じて 2 つのプローブでアドレスパターンサンプルの AFM 観察を真空下 ( $1.3\times 10^{-1}\ \text{Pa}$  以下) で 6 時間続けた。このとき測定した保温庫内外の温度変化を図 4.31 に示す。保温庫内の温度計は AFM 本

(a) in vacuum



(b) in air



(c) in water

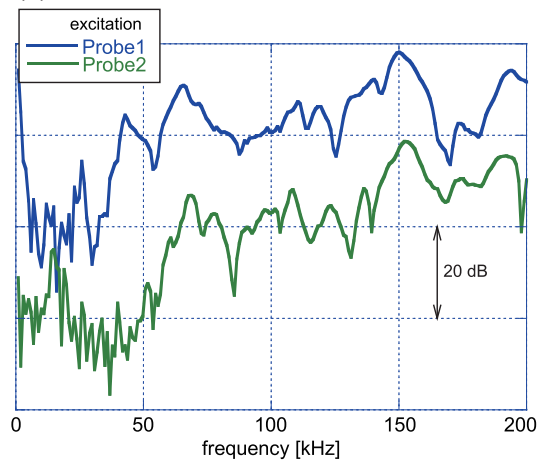


図 4.29: Probe1、Probe2 の励振用 PZT プレートへ信号入力した場合の Probe1 の励振スペクトル; 真空 (a), 大気 (b), 超純水中 (c) で測定



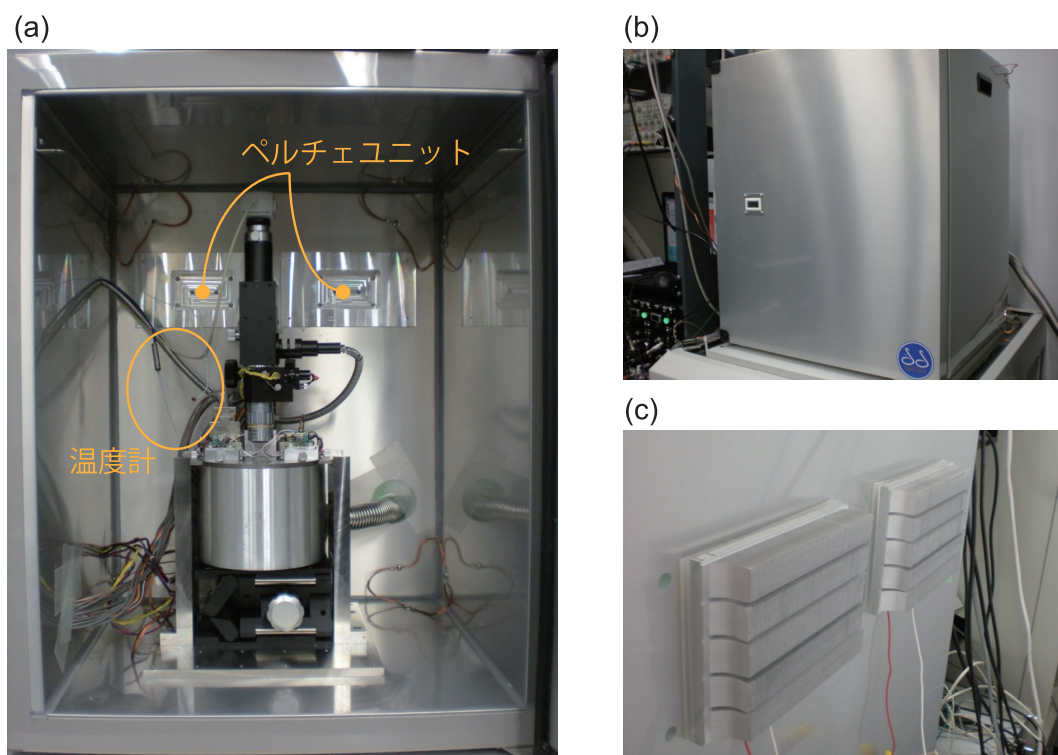


図 4.30: 保温庫内部 (a), 保温庫前面 (b), 保温庫背面 (c) の写真

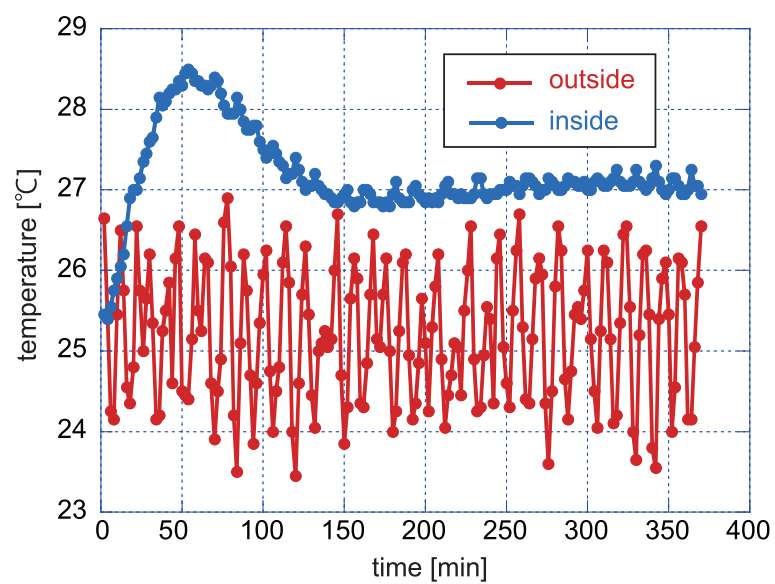


図 4.31: 温度制御した保温庫内, 庫外の温度

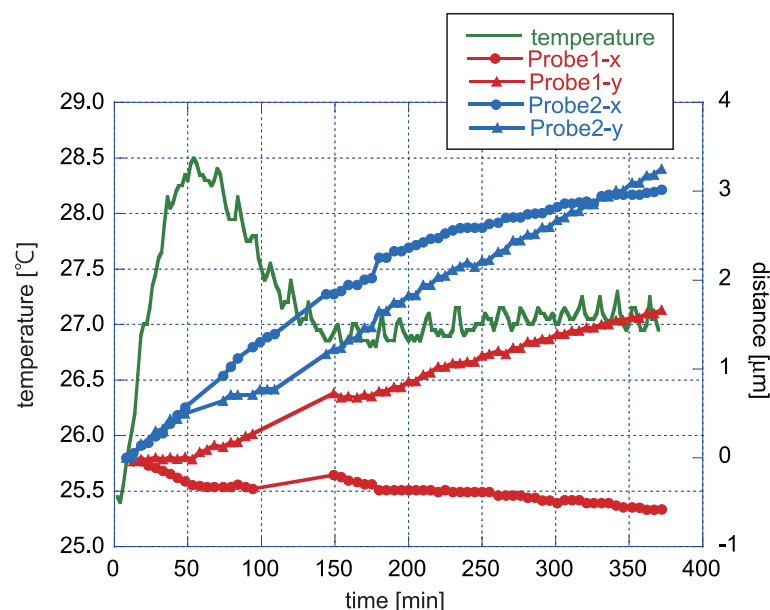


図 4.32: 試料に対する探針位置の経時ドリフト量と保温庫内温度

体左上 (図 4.30(a) 参照)、保温庫外の温度計は前面扉上部に取り付けた。AFM 観察準備のために 2 つの LD は測定開始の約 2 時間前に点灯を始め、時間軸 0 min の時点でペルチェユニットを動作させ、保温庫の扉を閉じた。なお、この測定は実験室において、人の出入りが多い時間帯 (15 時から 21 時) の間に行っており、CCD 観察用の照明はオフとした。

庫外の温度は、エアーコンディショナーによって温度制御されているが、約 3 °C の振れ幅をもって変動していることが分かる。一方、庫内の温度は制御開始直後のオーバーシュートの後、150 min からは 27 °C 付近で振れ幅は 0.3 °C 以下となり、保温庫による温度安定性向上への効果が確かめられた。

次に、6 時間の間、1 フレームあたり 5 min で得たアドレスパターンサンプルの AFM 像から、試料に対する各探針の位置変化を求め、プロットした。その結果を図 4.31 の庫内温度と合わせて図 4.32 に示す。 $xy$  の軸方向は、AFM 本体へ向かって右を  $+x$ 、奥を  $+y$  とした。150 min まではフィードバックの  $z$  可動域から外れるなどして AFM 像が取得できていなかった時間帯もあり、探針 - 試料間距離に関わる熱ドリフトも生じていたと考えられる。探針 - 試料間距離の遠隔調整を随時行い、測定を続行した。その後 180 min 以降で各探針の熱ドリフト量が一定速度となった。180 min 以降の測定結果から求めた各軸方向のドリフト速度を表 4.3 にまとめる。

測定結果より、Probe2 は 9.2 nm/min の速さでドリフト移動があることが分かった。この速さのドリフトがある状態で、仮に直径 10 nm のナノ構造に対し、曲率半径 50 nm の探針先端で接触する場合を考える。図 4.33 に示したイメージ図のように、探針がナ

表 4.3: 定常温度における各軸方向のドリフト速度と 1 方向換算した早さ

	$x$ [nm/min]	$y$ [nm/min]	total [nm/min]
Probe1	1.3	4.7	4.9
Probe2	4.0	8.3	9.2

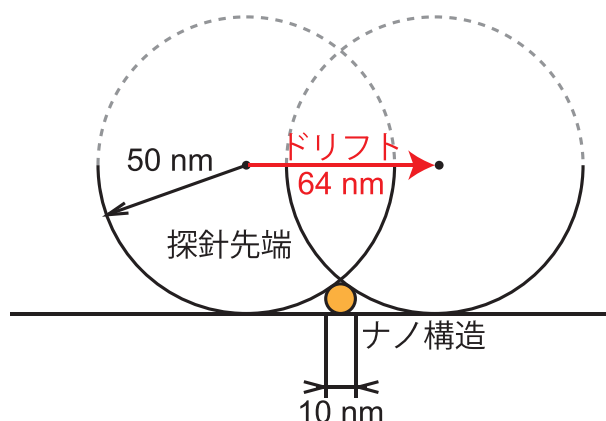


図 4.33: ナノ構造計測における探針のドリフト移動量イメージ

ノ構造へ接触できる幅は 64 nm であり、探針が 9.2 nm/min で移動しているとする、接触していただける時間は最長でも 7 min 程度であると分かる。このように、探針位置決め後には速やかな測定を行う必要があるとともに、同一点で繰り返すことのできる計測にも限りがあることを意識した測定プロトコルの作製が必要である。一方、このような熱ドリフトへの対策として、あらかじめ設定したドリフト量を補償する走査信号で制御を行うフィードフォワード [194,195] や、 $xy$  軸方向に探針位置を変調し、探針 - 試料間相互作用の極地に向けてフィードバック制御を行うアトムトラッキング [195–197] などの手法がある。

上記測定において、AFM 像取得と同時に A–B 信号を記録し、変位検出系のドリフト量を算出した。1 枚の AFM 像を取得する 5 分間に記録した、A–B 信号の平均値を求め、直前の 5 分間の平均値との差を時間についてプロットしたものを図 4.34 に示す。

150 min までのオーバーシュート時には大きな変動が生じているが、温度が定常化した後には、ほぼ 10 mV 程度の変動幅で保たれた。180 min 以降の測定値からドリフト速度を求めると、Probe1 で 39  $\mu\text{V}/\text{min}$ 、Probe2 で  $-1.0 \text{ mV}/\text{min}$  という値が得られた。1.0 mV/min は、仮に 2.8 N/m のばね定数を有するカンチレバー探針で、変位検出感度を 20 mV/nm として試料に接触した場合、140 pN/min の制御誤差に相当する微小な値である。

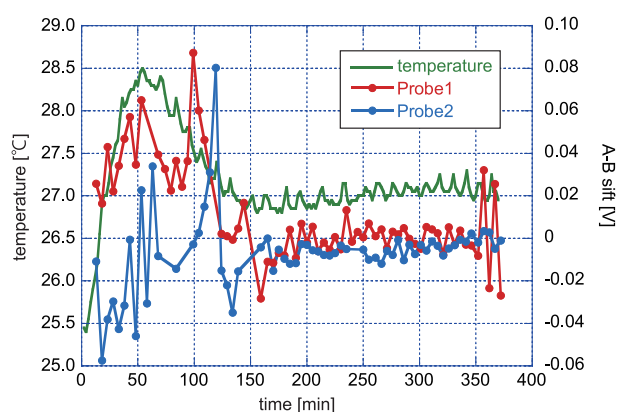


図 4.34: A-B 信号の経時ドリフト量と保温庫内温度

## 4.6 本章のまとめ

本章の内容を以下にまとめる。

- 縦入射光てこ法を用いて DP-AFM システムを開発した。
- 各試料・プローブ駆動機構の構成を述べ、特性評価の結果を示した。
- プローブ走査用のスキャナとして、剪断モード PZT を用いる構造が有効であると確かめた。
- 大気中、真空下、液中での AFM 動作を達成した。
- 大気中、真空下、液中で、一方の探針の励振振動が他方探針へ干渉する大きさを調べた。大気中、真空下では問題がないが、液中では改善の必要があると結論づけた。
- 試料に対する探針のドリフト速度を 10 nm/min 以下と求めた。

## 第5章 DP-AFMによる電気計測

DP-AFMのナノスケール電気計測への応用可能性を示し、課題を抽出することを目的に、開発を行ったDP-AFMを用いて、次の3つのナノスケール電気計測を行った。

まず一つ目に、薄膜という2次元構造のうち、ある特異点や局所領域を選択的にプローブで計測する方法として、ペンタセンのFET特性測定を行った。

二つ目は、局所刺激 - 応答計測の例、さらに物性マッピング手法としてKFMを導入した例として行った測定である。ポリジアセチレン (Polydiacetylene: PDA) 単結晶表面への局所電荷注入を行うと同時に、その近傍をKFMで電位マッピングすることで電荷拡散の状態を観察した。

そして三つ目に、より小さい1次元的な構造を対象にした測定として、Auナノロッドの抵抗計測をおこなった。ナノワイヤーの導電計測はこれまでMP-STMを用いて半導体表面で行われる例があったが、絶縁基板上でAFM探針によって行う測定は本研究がはじめてとなる。

これらの測定を行うにあたっては、光てこ法を採用したことでダイナミックモードとコンタクトモードの両方を使い分けることができる点が大きな利点となる。まずダイナミックモードで観察し、位置決め後にコンタクトモードに切り替えて電流計測をする。ダイナミックモードで柔らかい有機薄膜や基板上の動きやすいナノロッドを引きずりなく観察でき、コンタクトモードの接触力制御によって、対象へのダメージを抑えつつ再現性の良い接触が行える。

### 5.1 ペンタセンの電界効果トランジスタ特性測定

#### 5.1.1 研究背景

ペンタセンはこれまでに有機薄膜トランジスタの活性層材料として多くの研究がなされてきたが、OFETの性能には薄膜の複雑な構造が影響を及ぼすとされ、依然として動作原理の解明に力が注がれている。ペンタセンは配向した分子膜が積層して3次元構造を形成し、図4.25(b)で観察したように、グレイン構造を有している。薄膜の構造模式図を図5.1に示す。FET動作においてチャネルとなる部分にはグレイン境界が存在し、移動度を低下させる要因と考えられている。また、電極からチャネルまでの電荷移動には、金属/半導体界面の抵抗 $R_{\text{int}}$ と、薄膜の厚みによる抵抗 $R_{\text{bulk}}$ とに起因する接触抵抗 $R_c$ が存在するとも考えられている [198]。

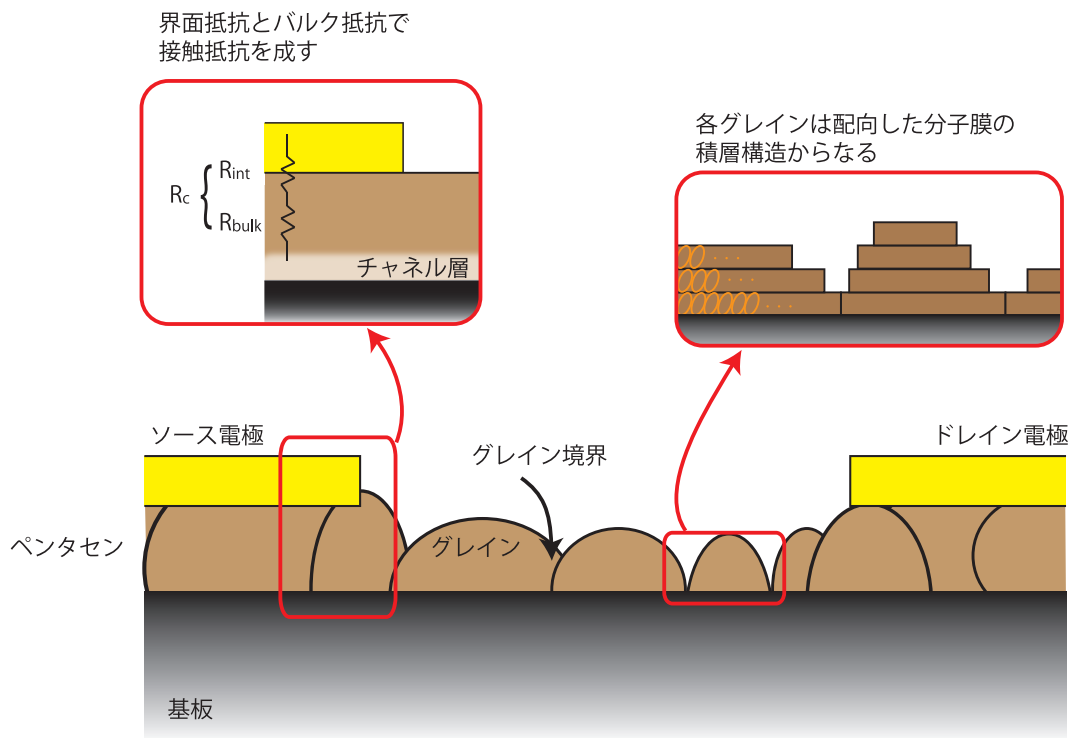


図 5.1: ペンタセン薄膜の構造模式図

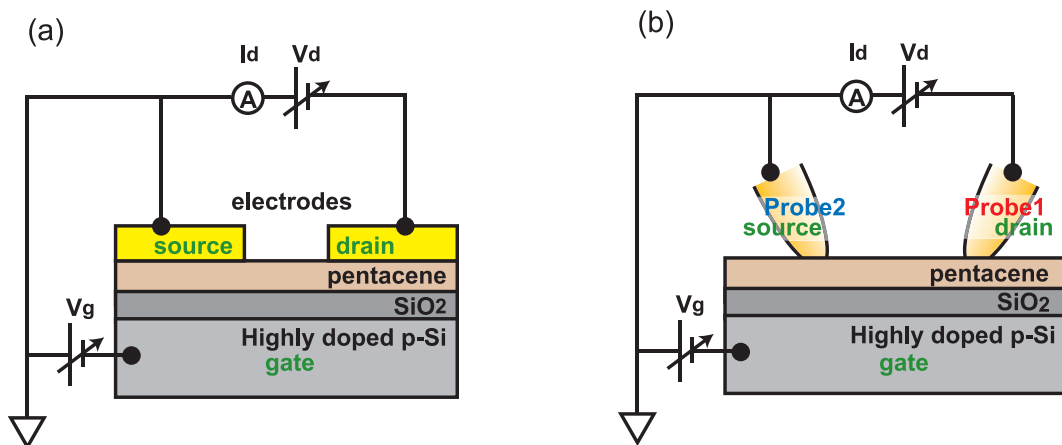


図 5.2: FET 特性測定 of 構成模式図: 電極構造による測定 (a), DP-AFM による測定 (b)



電極を作製して行う多くの測定の場合、デバイス電極の幅やギャップ長はグレインサイズより大きく、局所的な電荷の注入条件の違いやグレイン境界での導電性低下の効果は平均化されてしまう。DP-AFM でこのような有機薄膜の FET 特性を測定する利点は、上記のような局所的な構造が FET 動作に及ぼす効果を直接的に測定しうることである。電極構造作製による FET と DP-AFM による測定の構成模式図を図 5.2 に示す。

### 5.1.2 測定方法

本研究では酸化膜付き Si 基板 (300 nm SiO<sub>2</sub>/highly doped p-Si) 上へ真空蒸着法により成膜されたペンタセンを測定対象とした。蒸着時基板温度 50 °C、蒸着レート 0.05 nm/min、膜厚 50 nm(蒸着時膜厚計) の条件で作製した試料 (以下「試料 1」と呼ぶ) の AFM 像と、ペンタセン薄膜上に膜厚 25 nm の金電極 (チャンネル長: 50 μm, チャンネル幅: 1 mm) を蒸着し、測定した FET 特性を図 5.3 に示す。

FET 特性は KEITHLEY 半導体パラメータアナライザー 4200-SCS を用い、 $5.5 \times 10^{-3}$  Pa で測定した。負のゲート電圧  $V_g$  印加に伴い、ドレイン電流  $I_d$  が変調される典型的な p 型 OFET 特性を確認した。OFET では、 $V_g$  によって半導体層の多数キャリアが蓄積され、チャンネルが形成されることによってオン状態となる動作モデルが考えられている。

DP-AFM による測定ではまず、小節 3.4.1 で述べた 2 プローブ同時 AFM 観察と同様の手順で、ペンタセン薄膜の DFM 観察、探針位置決めを行った後、フィードバック制御をコンタクトモードに切替え、探針を薄膜表面へ接触させた。縦入射 DP-AFM を用い、真空下および大気中での測定を可能とした。FET 特性の測定時には、一方の探針をソース探針として 0 V に固定し、他方の探針をドレイン探針として  $V_d$  を印加した。また、導電性ペーストで Si 基板を固定した試料ステージへ  $V_g$  を印加した。電流計測および電圧源には KEITHLEY 社製ピコアンメーター 6487 を用い、ドレイン探針と試料ステージへ 1 台ずつ接続した。各測定に先立ち、試料表面から離れた状態のドレイン探針で  $I - V$  特性を測定し、装置系に流れるリーク電流として差し引いた。プローブとして、Au/Cr コートを施した ATEC-FM を用いた。SEM 観察で確認した探針先端の曲率半径は約 50 nm であった。

### 5.1.3 結果および考察

#### 大気中測定と真空下測定

測定雰囲気の影響を確かめるため、真空下、大気中でペンタセンの FET 特性の違いを調べた。蒸着時基板温度 60 °C、蒸着レート 0.05 nm/min、膜厚 10 nm(蒸着時膜厚

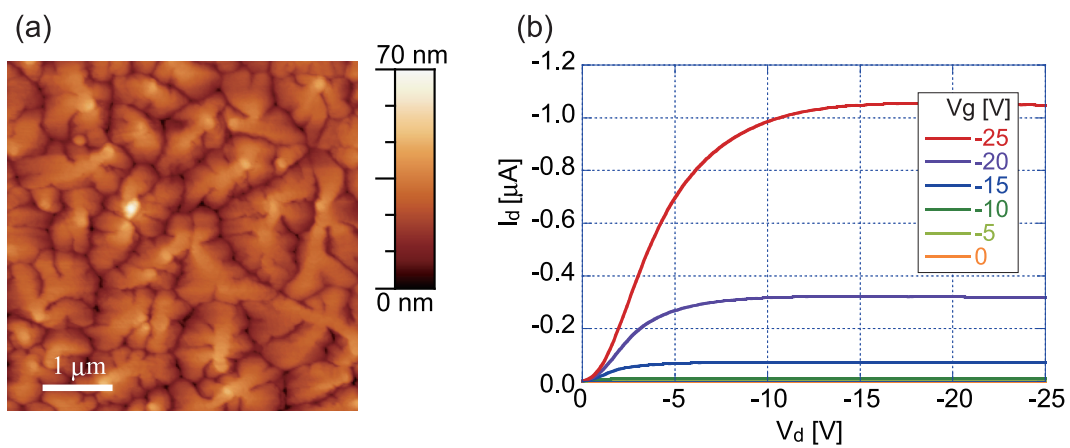


図 5.3: 試料 1 の AFM 像 (a) と蒸着電極により測定した  $I_d - V_d$  特性 (b)

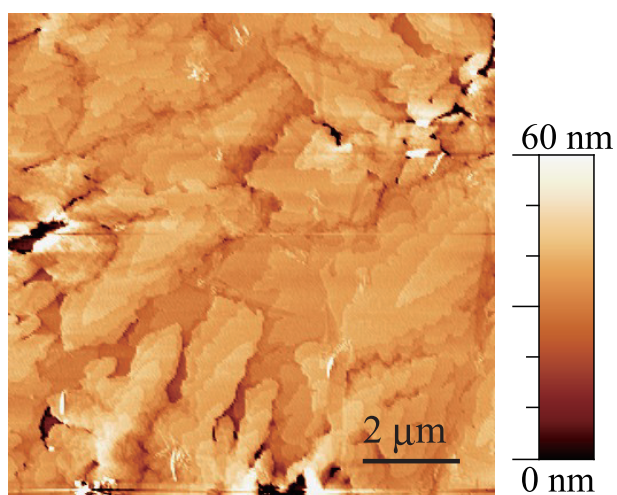


図 5.4: 試料 2 の AFM 像

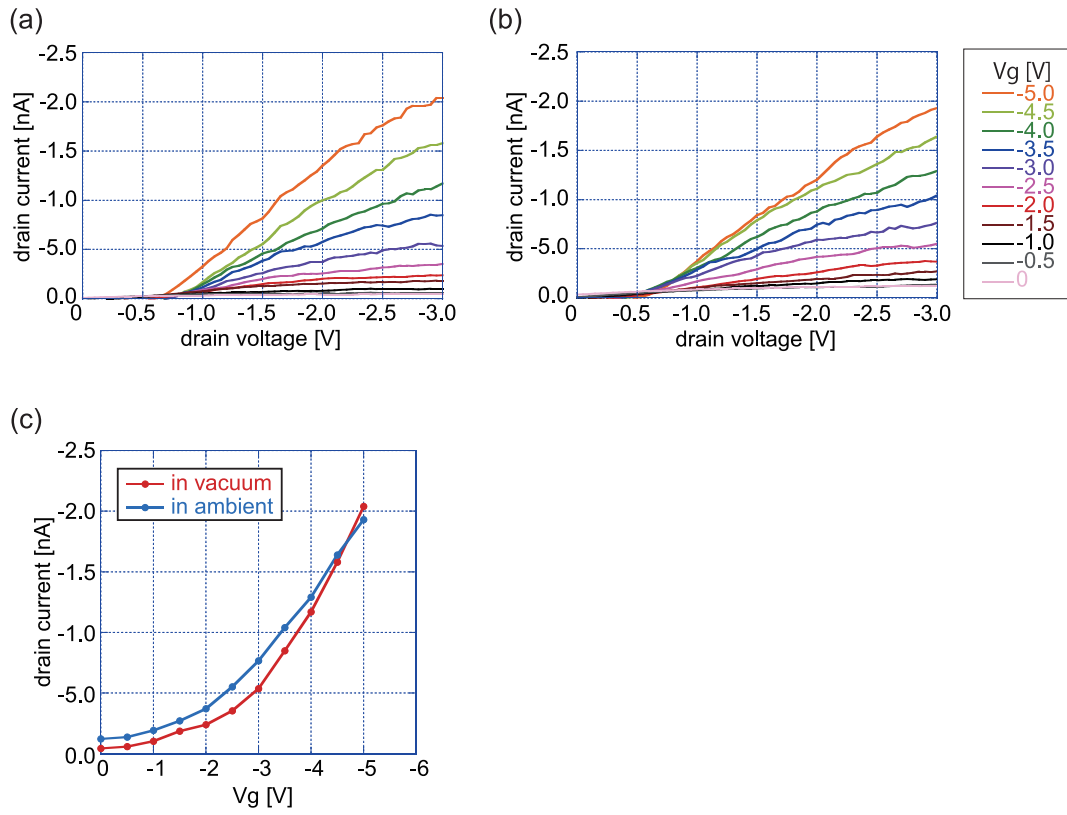


図 5.5: 試料 2 の真空中 (a), 大気中 (b) で測定した  $I_d - V_d$  特性と  $V_d = 3$  V における  $I_d - V_g$  プロット (c); 探針間隔は真空中測定時で  $3.55 \mu\text{m}$ , 大気中測定時で  $3.74 \mu\text{m}$

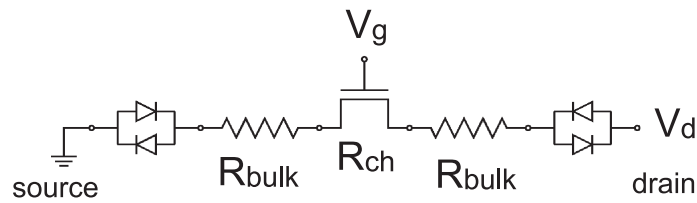


図 5.6: FET 測定系の回路モデル

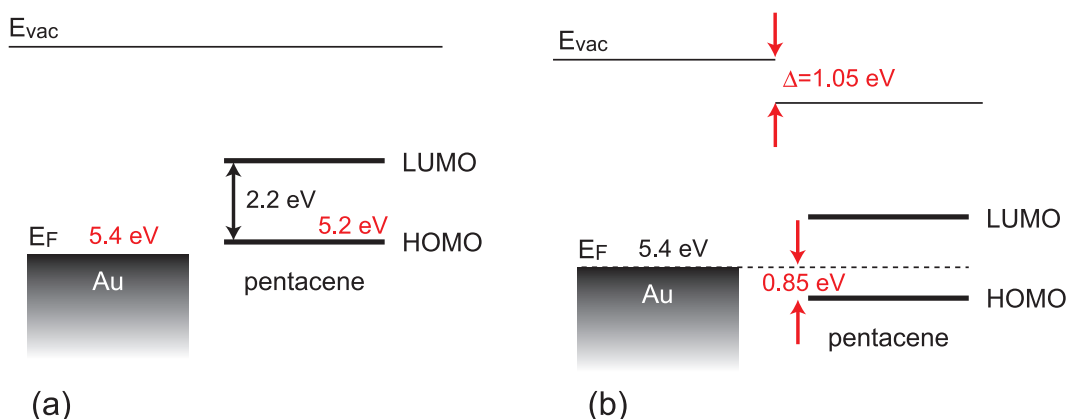


図 5.7: Au のフェルミ準位とペンタセンの HOMO 準位の関係 (a), Au/ペンタセン界面のエネルギー準位図 (b)

計) の条件で作製した試料 ( 以後「試料 2」と呼ぶ ) に対して DP-AFM を用いて測定した。

薄膜の AFM 像を図 5.4 に、 $I_d - V_d$  特性を図 5.5 に示す。AFM 像からは、ペンタセンが層を成し、それが積層して 3 次元的な構造を形成していることが見て取れる。探針間隔は真空下測定時で  $3.55 \mu\text{m}$ 、大気中測定時で  $3.74 \mu\text{m}$  であった。真空蒸着による薄膜作製後、試料は 1 日以上  $10^4 \text{ Pa}$  の真空ディシケータ内に保存し、真空下 ( $1.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  以下) で測定を行った。その後、大気暴露し 30 分程度経過してから、再度測定を行った。結果として、負のゲート電圧によって  $I_d - V_d$  特性が変調される p 型 OFET 特性が真空下、大気中それぞれで得られた。

ここで真空下の測定 ( 図 5.5(a) ) と大気中の測定 ( 図 5.5(b) ) に共通して、 $I_d$  が  $V_d = 0 \text{ V}$  ではなくある閾値  $V_{dT}$  から立ち上がる結果を得た。ここでは真空下で  $V_{dT} = 0.8 \text{ V}$ 、大気中で  $V_{dT} = 0.5 \text{ V}$  の値である。一般的に行われるマイクロメートルスケールの電極を作製しての特性では  $V_{dT} = 0 \text{ V}$  であるのに対し、DP-AFM を用いた測定では  $V_{dT}$  は  $0 \text{ V}$  から  $2 \text{ V}$  の間でばらつきがあり、測定環境や探針間距離、接触力に対する相関性は見られなかった。

このように  $V_{dT}$  が  $0 \text{ V}$  からシフトする原因を考察すると、電極と半導体界面にダイオード特性のある図 5.6 に示したモデル [199] が有効である。Au からペンタセンへの正孔注入機構を示すために図 5.7 にエネルギー準位図を示す。Au のフェルミ準位とペンタセンの最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) 準位はそれぞれ  $5.4 \text{ eV}$ 、 $5.2 \text{ eV}$  と、図 5.6(a) のように界面ダイポールを考えなければ正孔注入に有利な状態である。しかし互いの接触時には界面ダイポールが生じる。図 5.6(b) は Koch らによって光電子分光法により測定された結果 [200] であり、正孔注入に対するエネルギー障壁があると分かる。この障壁に起因して界面にダイオード特性が生じる。

一方で、 $V_{dT}$  のシフトが一般的な電極による計測で見られない理由として以下の 2 点

を挙げる。まず第一に、障壁高さは界面の分子配向や構造に依存し、表面での各接触点毎に異なっていると考えると、電流は金属と半導体の接する電極エッジの内で最も障壁の低い部分に律則される点である。電極幅がマイクロメートルスケールで大きければ注入条件の良い接触点がある可能性が高いが、DP-AFMの探針の様に幅が小さい場合には、確率上の不利から電極に比べて高い障壁を伴う注入となる可能性が高い。第二に、探針表面の汚染の影響である。電極を作製したデバイスの測定では、界面は真空下の蒸着時に形成される。一方、本測定では探針に導電コートをした後、大気中に長時間暴露されるため、表面に付着物があり、障壁を高める可能性がある。同様に  $V_{dT}$  のシフトが見られる報告として、300 nm 幅の自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) 修飾した Au 電極や、Cr 電極での測定例がある [201]。尚、 $V_{dT}$  の大きさは直列に接続する  $R_{bulk}$  やチャネル部の抵抗  $R_{ch}$  にも依存するため  $V_{dT}$  から直接障壁高さを求めることはできない。

続いて、真空下と大気中での特性の違いについて検討する。図 5.5(c) は図 5.5(a)(b) を元に、 $V_d = 3$  V での  $I_d - V_g$  特性をプロットしたものである。 $V_g = 0$  V でのオフ電流が真空下で 44 pA、大気中で 122 pA と変化している。共に飽和特性は得られていないため、仮に  $V_g = 0$  V、 $V_d = -3$  V での  $I_d$  をオフ電流、 $V_g = -5$  V、 $V_d = -3$  V での  $I_d$  をオン電流としてオンオフ比を求めると、真空下で 47、大気中で 16 となり、大気中でオンオフ比が低下していることが分かる。

OFET はデバイスのおかれる雰囲気の影響を受けることが知られている。特に p 型半導体の場合には、大気中で酸素がアクセプタ (acceptor) としてドーピング (dope) されることで導電率が上がり、オンオフ比が小さくなることが報告されている [187,202]。このような大気の影響を防ぐために、特性評価は真空下や窒素雰囲気下で行われることが多い。従って、本研究でも以後、真空下で測定をおこなった。

## 接触力依存性

次に、探針を試料へ接触させる際の接触力による、 $I_d - V_d$  特性への影響を調べた。

試料 1 を対象に、290 nm の間隔で配置した 2 つの探針で、両探針のコンタクトモードフィードバック制御の目標値を変化させて、測定した  $I_d - V_d$  特性を図 5.8 に示す。さらに、 $V_g = -5$  V としたときの線形領域 ( $V_d \geq V_{dT}$ ) から抵抗値  $R_{total}$  を見積もり、プロットしたものが図 5.9 である。接触力はカンチレバーのばね定数 2.8 N/m と、探針変位検出感度 20 mV/nm を用いて算出し、フィードバック制御がかかる最小の接触力を 0 nN とした<sup>(iv)</sup>。測定点毎に探針を試料から離すことはせず、接触させたまま接触力を増して測定した。その結果、図 5.9 のように  $8.7 \pm 0.7$  G $\Omega$  の抵抗値が得られ、接触力に対する有意な依存性は生じなかった。

ここで、接触力と探針試料間の接触面との関係を考える。ヘルツの接触理論から、

<sup>(iv)</sup> 仮に探針変位信号にして 10 mV の探針押し込み量があったとして 1.5 nN 以下の値である。

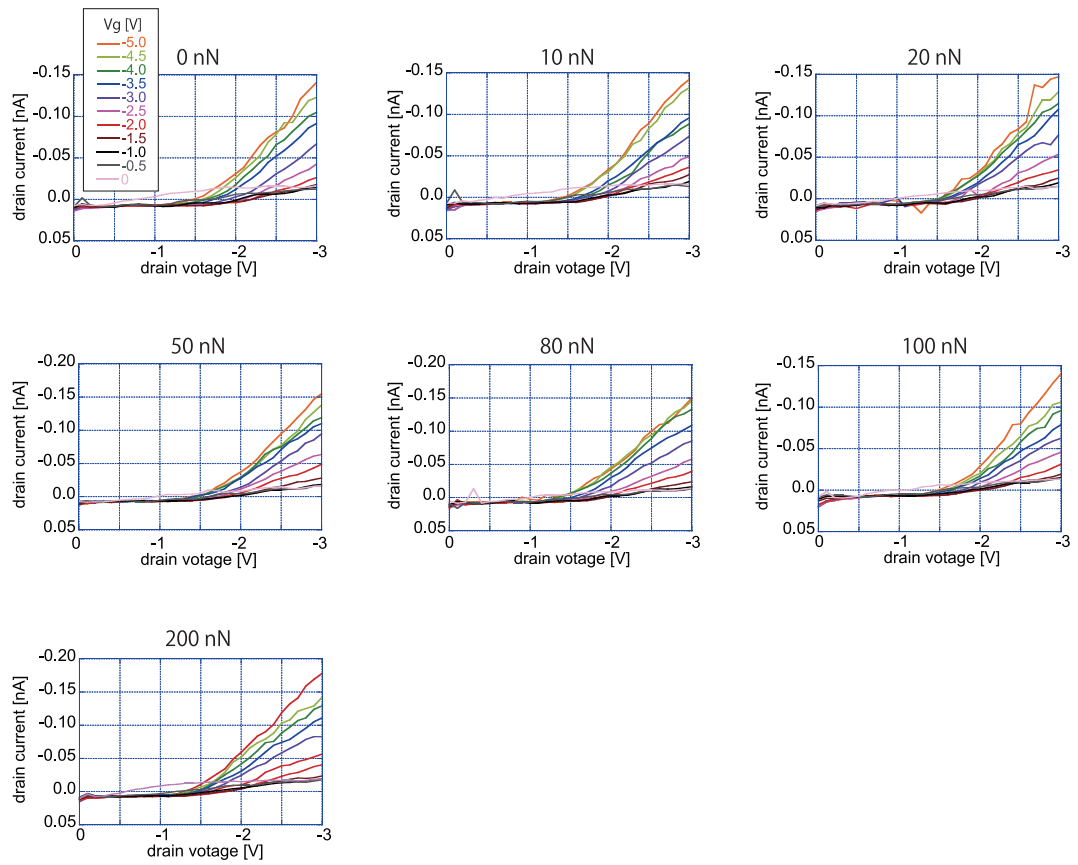


図 5.8: 接触力を変化させて測定した  $I_d - V_d$  特性

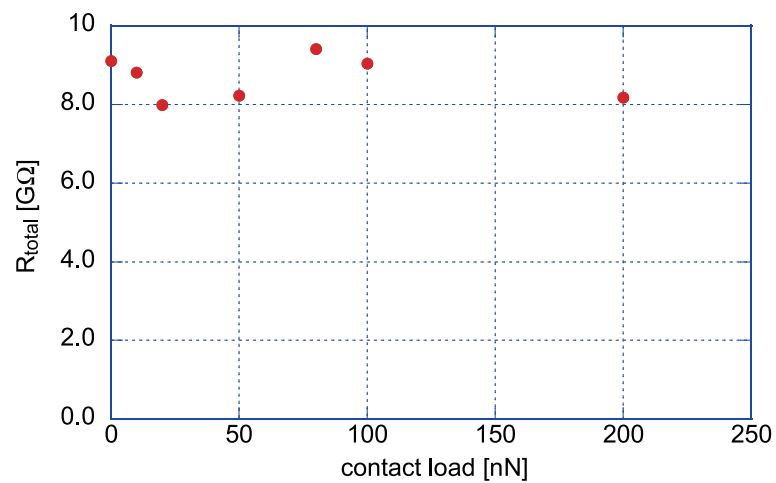


図 5.9: 接触力に対する抵抗値の変化



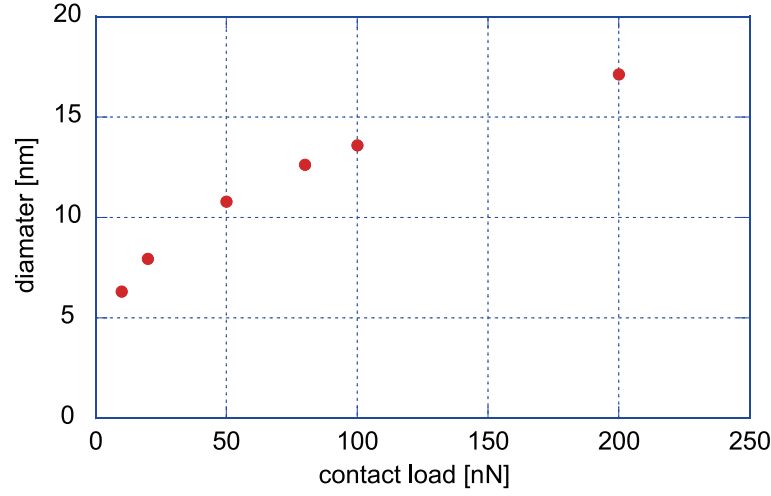


図 5.10: 接触力と接触面の直径との関係

半径  $r$  の球と平面との接触面の直径  $a_{\text{contact}}$  は、

$$a_{\text{contact}} = 2(DFr)^{1/3} \quad (5.1)$$

$$D = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (5.2)$$

で表される [203]。ここで、 $F$  は接触力、 $\nu_1$ 、 $\nu_2$  は 2 物体のポアソン比、 $E_1$ 、 $E_2$  は 2 物体のヤング率である。ペンタセンのポアソン比を 0.4 [204]、ヤング率を  $1.6 \times 10^{10}$  Pa [205]、探針コート材料である Au のポアソン比を 0.44、ヤング率を  $7.8 \times 10^{10}$  Pa、 $r = 50$  nm として、接触面の直径を接触力に対してプロットしたものを図 5.10 に示した。10 nN から 200 nN に渡って、3 倍近い変化がある。

接触幅の増加により探針/試料界面の抵抗  $R_{\text{int}}$  は減少されると予想されるのに対して、図 5.9 の結果では接触幅の変化に対して応答がないことから、得られる  $R_{\text{total}}$  に対する  $R_{\text{int}}$  の寄与が小さいことが分かった。

### 距離依存性

最後に、測定点の構造的特徴と FET 特性との関係を明らかにすることを目的に、ソース探針に対してドレイン探針の位置を、単一ゲイン内から 3 つのゲインをまたぐ位置まで変化させ、FET 特性を測定した。用いた試料は上記と同様、試料 1 である。

測定した領域の AFM 像を図 5.11(a) に示す。ドレイン探針を図中の白丸印の位置に配置して、 $I_d - V_d$  特性を取得した。一連の測定は一番左の白丸印から開始し、一番右の白丸印まで、ドレイン探針をプローブ駆動スライダの DC モードで一定距離ずつ、一直線上に移動させ、FET 特性測定を繰り返しておこなった。開始点と終了点でのみ、

2プローブ同時AFM観察を行い、正確な探針位置を確かめた。開始点での探針間隔は280 nm、終了点での探針間隔は2.8  $\mu\text{m}$  であった。開始点から終了点までの距離を、測定点数で等分し、各測定点間の距離をおよそ160 nmと見積もった。このとき、すべての測定を行う間に75分が経過し、ドリフトによりソース探針は青いクロス印から丸印まで移動していた。ドレイン探針の移動経路に沿ったAFM像の断面プロファイルを図5.11(b)に示す。横軸はソース探針の開始点（青色のクロス印）からの距離とした。FET特性測定時の探針接触力は50 nNに統一した。図5.12に、ドレイン探針位置を変化させて測定した $I_d - V_d$ 特性の一部を代表として示した。

各測定点で得られたFET特性から求めた相互コンダクタンス $g_m$ に対し、線形領域で成り立つ

$$g_m = \frac{\mu_{\text{exp}} w_{\text{ch}} \varepsilon_i \varepsilon_0}{l_{\text{ch}} d_i} V_d \quad (5.3)$$

の関係を適応することで移動度 $\mu_{\text{exp}}$ を求めることが出来る。ここで、 $w_{\text{ch}}$ はチャネル幅、 $l_{\text{ch}}$ はチャネル長、 $d_i$ は絶縁層の厚さ、 $\varepsilon_i$ は絶縁層の比誘電率、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率である。

探針間隔は $l_{\text{ch}}$ に相当し、探針の接触直径はソース、ドレイン電極幅 $w_{\text{ele}}$ に相当する。 $l_{\text{ch}}/w_{\text{ele}} \leq 1$ のとき、 $w_{\text{ele}} = w_{\text{ch}}$ が成り立つが、本測定においては $l_{\text{ch}}/w_{\text{ele}} > 1$ となり、ソース - ドレイン間の電界が $w_{\text{ele}}$ よりも広がりをもつ[206]。よって、 $w_{\text{ch}}$ は $w_{\text{ele}}$ よりも大きな値であると考えられる。

本測定における実効的なチャネル幅を見積もるために、ムラタソフトウェア製Femtetを使用し、有限要素法による電界シミュレーションを行った。図5.13に用いたモデルを示す。厚さ300 nmの $\text{SiO}_2$ の上に厚さ50 nmのペンタセン層を積層し、最上面中央に半径5 nmのソース、ドレイン電極を距離 $l_{\text{ch}}$ で配置した。 $\text{SiO}_2$ とペンタセンの幅( $x$ 方向)と奥行き( $y$ 方向)はそれぞれ $l_{\text{ch}}$ の4倍、2倍とし、 $\text{SiO}_2$ の比誘電率は3.9、ペンタセンの比誘電率は4.0とした[207]。境界条件として、 $\text{SiO}_2$ の底面へ $V_g = -3$  V、ソース電極へ0 V、ドレイン電極へ $V_d = -1$  Vを設定した。

電界シミュレーションの一例として、 $l_{\text{ch}} = 280$  nmでの結果を図5.14に示す。図5.14(a)は絶縁/半導体界面の電位、図5.14(b)は電界の $y$ 成分である。ソース - ドレイン間の中点を通り、 $x$ 軸に平行な図中のラインI,IIでプロファイルを取り、それぞれチャネル電位 $V_{\text{ch}}(x)$ 、チャネル電界 $E_{\text{ch}}(x)$ とした。チャネルでの電流密度 $J(x)$ は移動度 $\mu$ として

$$J(x) = \mu E_{\text{ch}}(x) \varepsilon_i \varepsilon_0 \frac{V_g - V_{\text{ch}}(x)}{d_i} \quad (5.4)$$

$$\propto E_{\text{ch}}(x) (V_g - V_{\text{ch}}(x)) \quad (5.5)$$

であり、図5.15(a)のように、 $E_{\text{ch}}(x) (V_g - V_{\text{ch}}(x))$ の半値幅を $w_{\text{ch}}$ と仮定して用いた。図5.15(b)は $l_{\text{ch}}$ に対してそれぞれ上記のようにして求めた $w_{\text{ch}}$ の値をプロットしたものである。

(a)

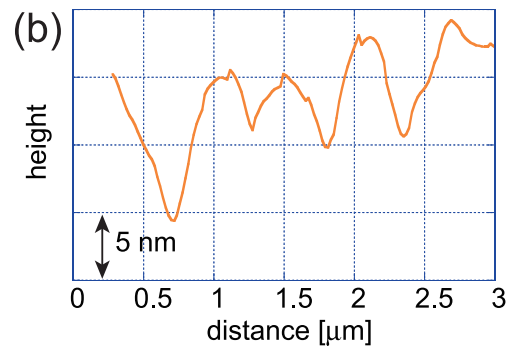
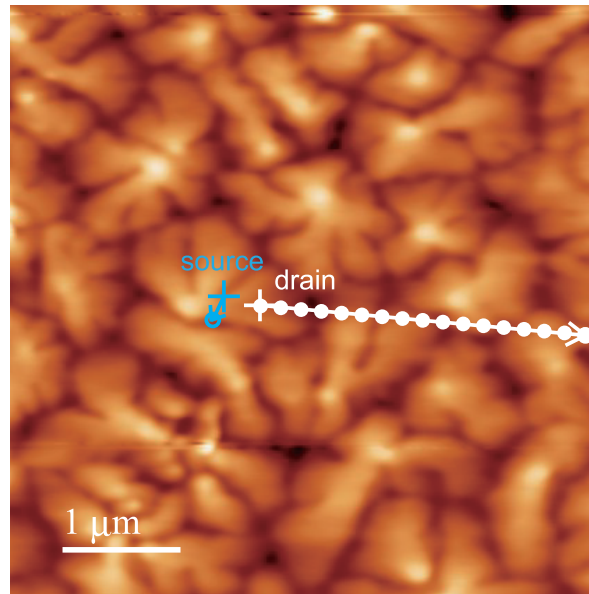


図 5.11: 探針位置関係を示した測定領域の AFM 像 (a) と測定位置に沿った断面プロファイル (b); 図 (a) 中の白丸印の各点にドレイン探針を配置して  $I_d - V_d$  特性を取得した; 全点で測定する間ソース探針は青いクロス印から丸印までドリフトによって移動した

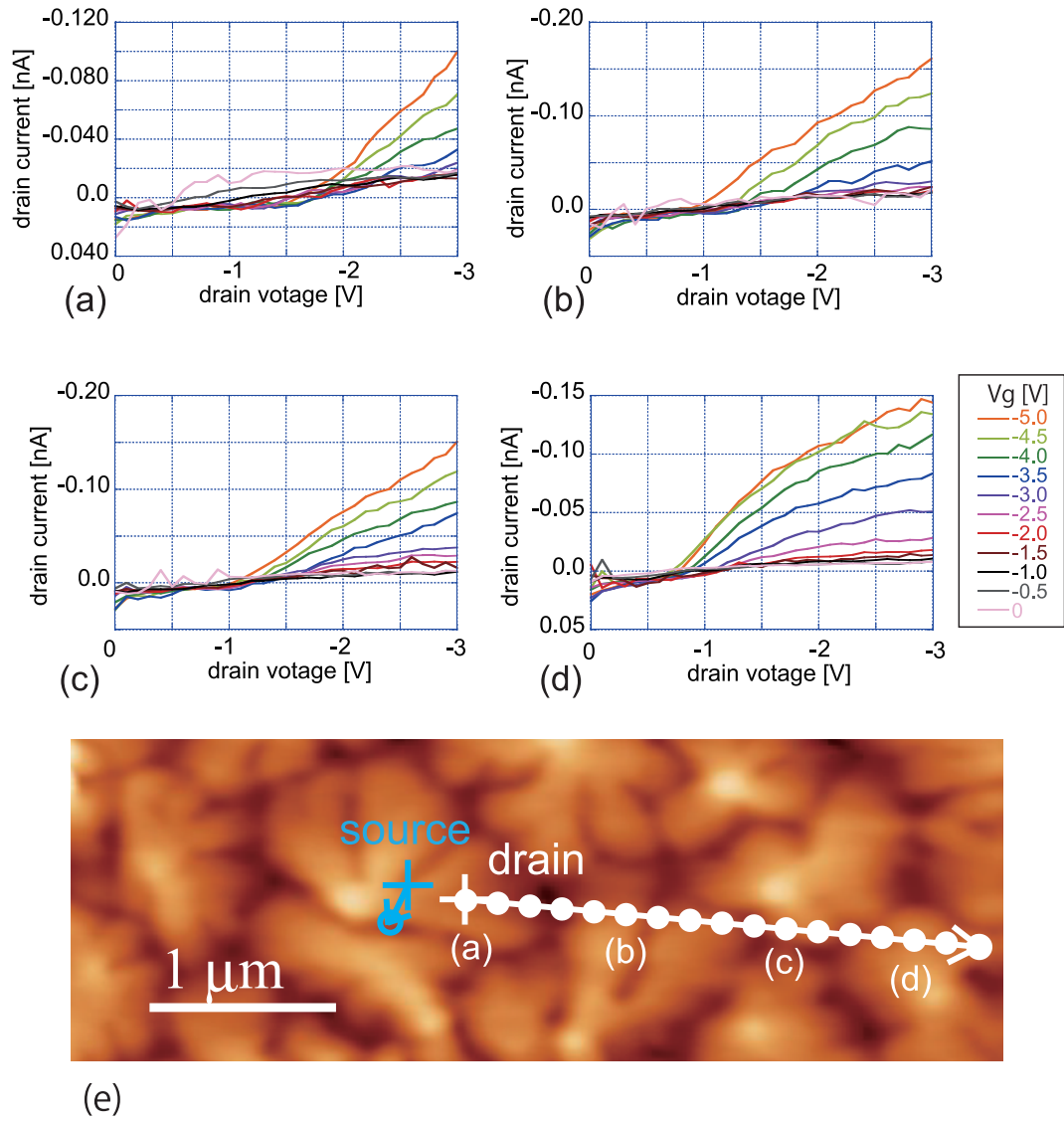


図 5.12: ドレイン探針位置を変化させて測定した  $I_d - V_d$  特性 (a) ~ (d); (a) ~ (d) 取得時のドレイン探針位置を示した AFM 像 (e)

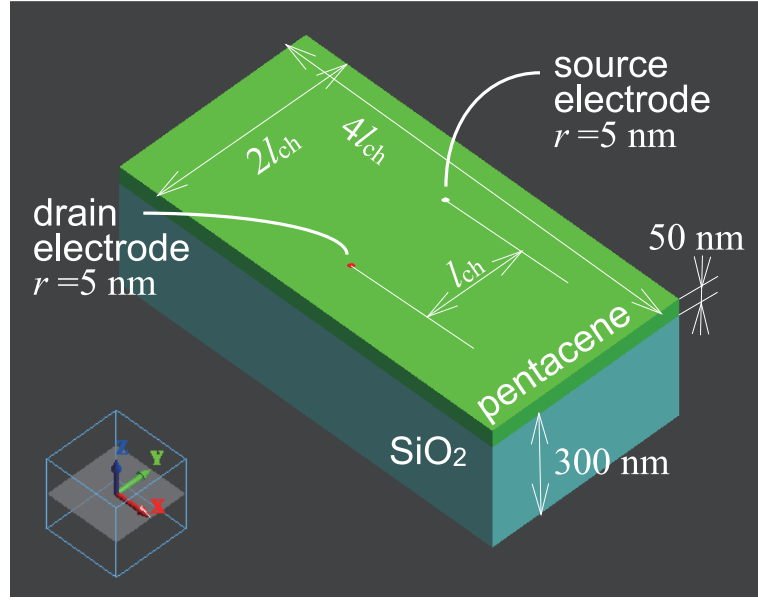


図 5.13: 電界シミュレーションで用いたモデル

式 (5.3) と図 5.15(b) の値を用いて算出した、各測定点での移動度  $\mu_{\text{exp}}$  を図 5.16 に示す。図 5.11(b) に示した表面形状の断面プロファイルをあわせて描いた。さらに、ここで求めた  $\mu_{\text{exp}}$  はチャネルの移動度  $\mu_{\text{ch}}$  の他に、探針とペンタセン薄膜の接触抵抗  $R_c$  の効果を含んでいる。いわば見かけの移動度であり、

$$\mu_{\text{exp}} = \left( \frac{1}{\mu_{\text{ch}}} + \frac{w_{\text{ch}} \varepsilon_i \varepsilon_0 V_g R_c}{d_i l_{\text{ch}}} \right)^{-1} \quad (5.6)$$

の関係が成り立つ [208]。ここで、図 5.3(b) に示した電極で得た FET 特性では、DP-AFM での測定に比べ  $l_{\text{ch}}$  が約 10 倍、 $w_{\text{ele}}$  が約  $10^5$  倍であり、接触抵抗に比べてチャネル抵抗の寄与が大きいと考える。よって、図 5.3(b) の線形領域から求めた移動度  $0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を  $\mu_{\text{ch}}$  として用い、 $R_c$  を求めた。 $R_c$  プロットを表面形状の断面プロファイルと共に図 5.17 に示す。その結果ほとんどの測定点で、膜厚の大きい位置では  $R_c$  が大きく、膜厚の小さい位置では  $R_c$  が小さく、表面形状に対して相関が見られた。先の接触力依存性から分かるように、 $R_{\text{total}}$  に対して  $R_{\text{int}}$  の変化の効果が見られないこと、さらに本測定で移動させたドレイン探針の界面には障壁の存在が想定されないことから、 $R_{\text{int}}$  の変化の寄与は小さく、測定された  $R_c$  の変化は膜厚に依存する  $R_{\text{bulk}}$  の変化によるものと考えられる。

以上、DP-AFM を用いて、局所的なバルク抵抗  $R_c$  による FET 特性の変化、見かけ上の移動度の変調を捉えることに成功した。今後、ペンタセンの同一層上で距離依存を取得し、層数の違いによるバルク抵抗を比較すれば、層間抵抗の算出にもつながる。薄膜上に電極を蒸着した測定では、薄膜へ金属分子の入り込みが生じて [209] 純粋な

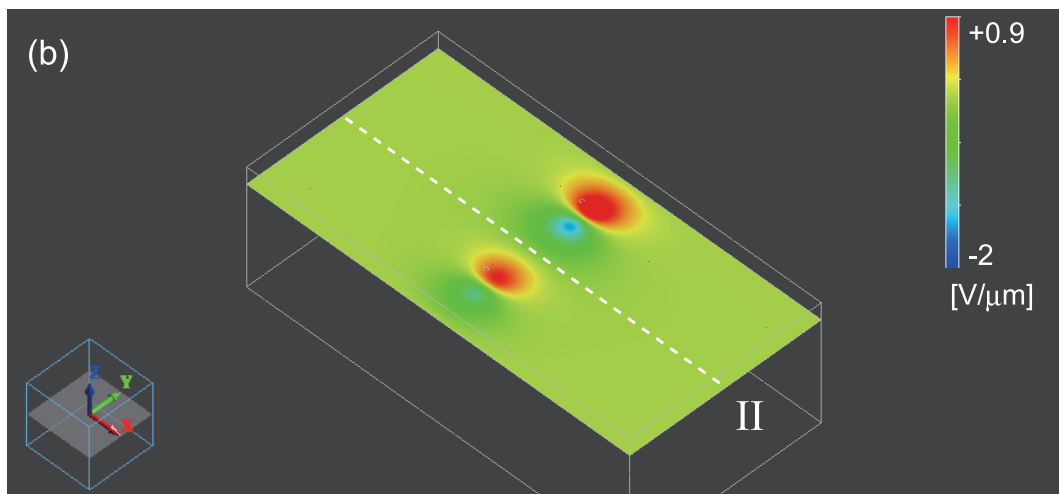
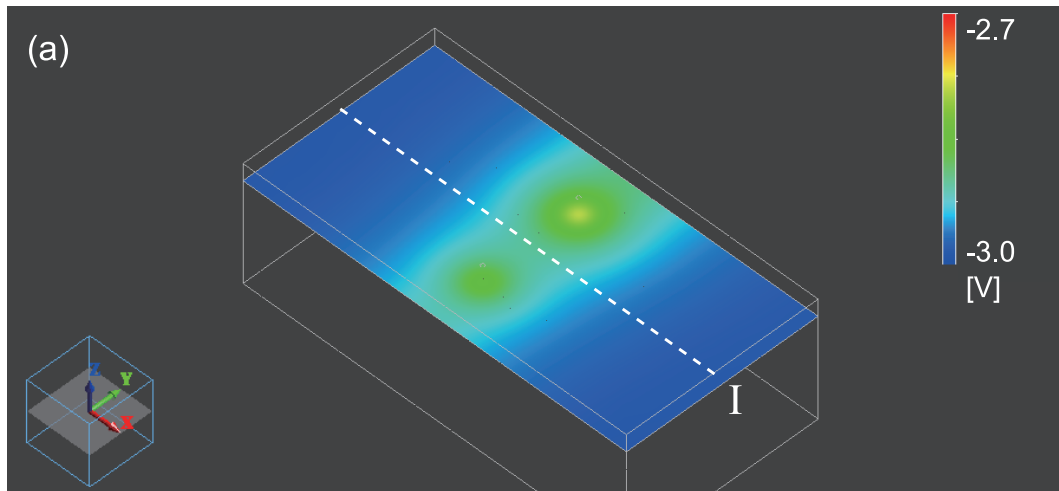


図 5.14: 電界シミュレーション結果の例 ( $l_{\text{ch}} = 280 \text{ nm}$ ); 絶縁/半導体界面の電位 (a) と電界の  $y$  成分 (b); ライン I,II でプロファイルを取り、電流密度算出に用いた。



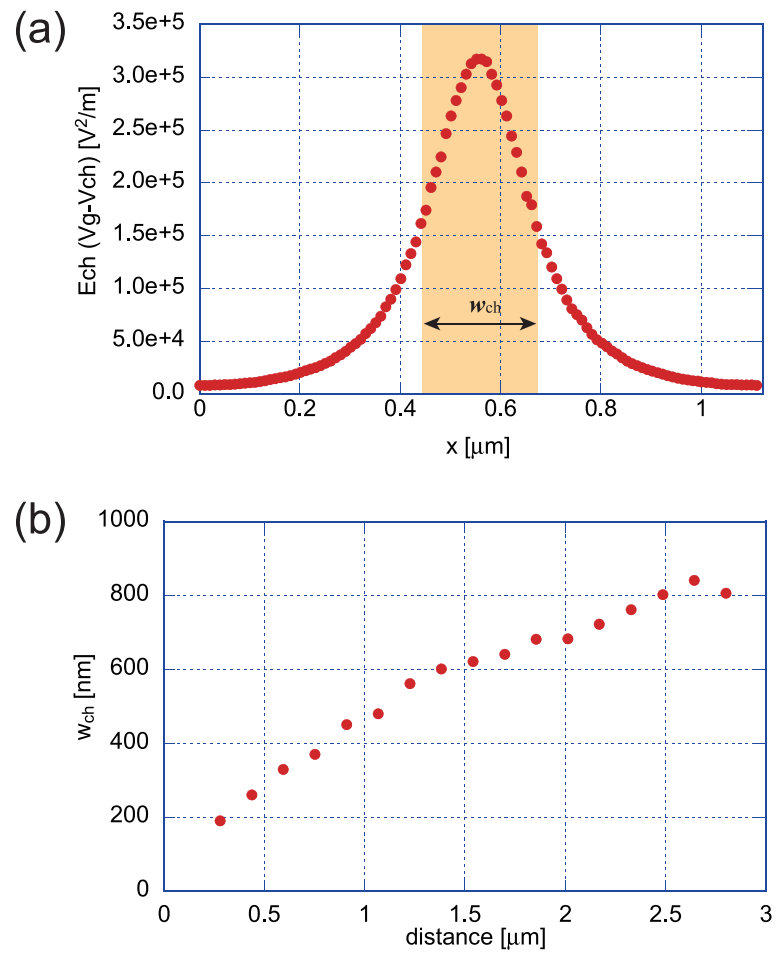


図 5.15:  $E_{ch}(x)(V_g - V_{ch}(x))$  の分布と半値幅 (a),  $l_{ch}$  に対する  $w_{ch}$  の値 (b)

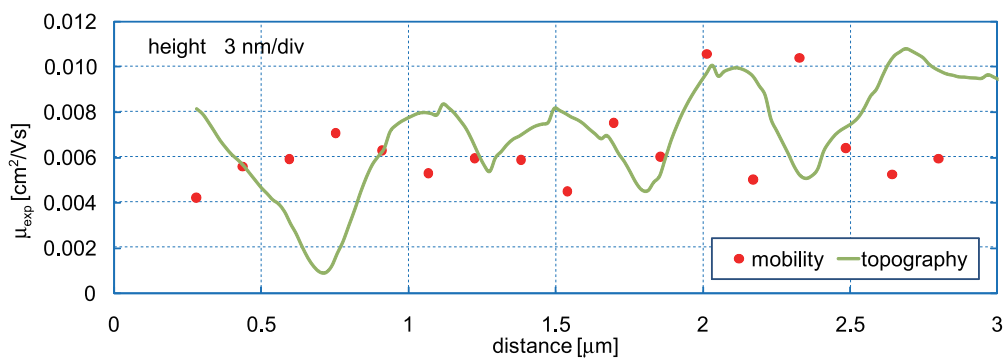


図 5.16: 各探針間隔での測定結果から求めた移動度と測定点に対応する表面形状の断面プロフィール

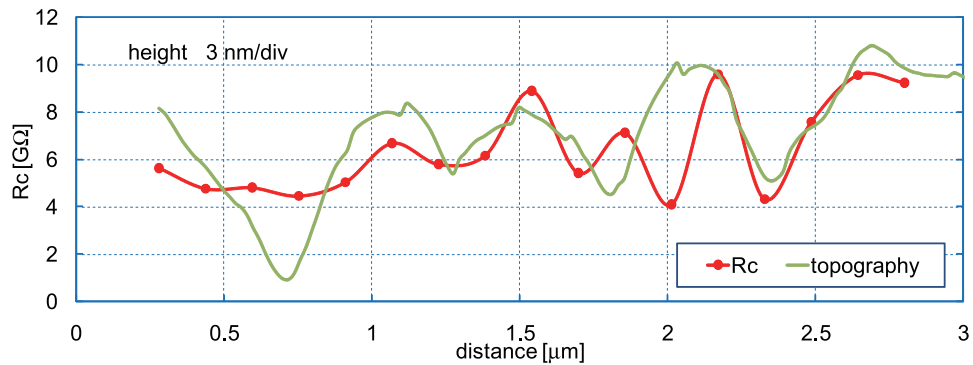


図 5.17:  $\mu_{\text{ch}} = 0.07 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  として求めた接触抵抗  $R_c$  と測定点に対応する表面形状の断面プロファイル

膜厚に対する導電特性を測定することは困難であるため、このような DP-AFM による測定は大変意義がある。また、より薄い膜を測定することで、 $R_c$  が低下し、グレイン境界によるチャネル移動度変調をとらえる可能性もある。

## 5.2 ポリジアセチレン単結晶への局所電荷注入及び拡散電荷マッピング

### 5.2.1 研究背景

DP-AFM のアプリケーションのひとつとして、1 探針での局所刺激および、他方探針での応答マッピングといった、異なる役割を担った連携動作がある。プローブを用いて力学、電気、磁気、光、化学など、様々な組み合わせパターンの刺激 - 応答特性計測へ応用可能性があり、特にナノ材料のセンサー応用研究へ力を発揮する計測技術となり得る。

そのような応用計測の試行例として、ジアセチレン鎖方向に特異的な導電性を有することで知られる poly-PTS 単結晶の表面へ、探針を用いた局所電荷注入を行い、同時に電荷の拡散状態を他方の探針で KFM 観察した。

poly-PTS は PDA の一種として、ジアセチレン主鎖に沿った 1 次元的電子構造に起因した異方的な導電性を示すことが知られ、巨視的な電氣的 [210]、光学的 [211] 特性測定は多数報告されている。一方で、PDA は MP-SPM を用いたナノスケール導電計測の標準試料としても有力な材料であり、DP-STM を用いた PDA 薄膜の電気計測の報告がなされている [212]。

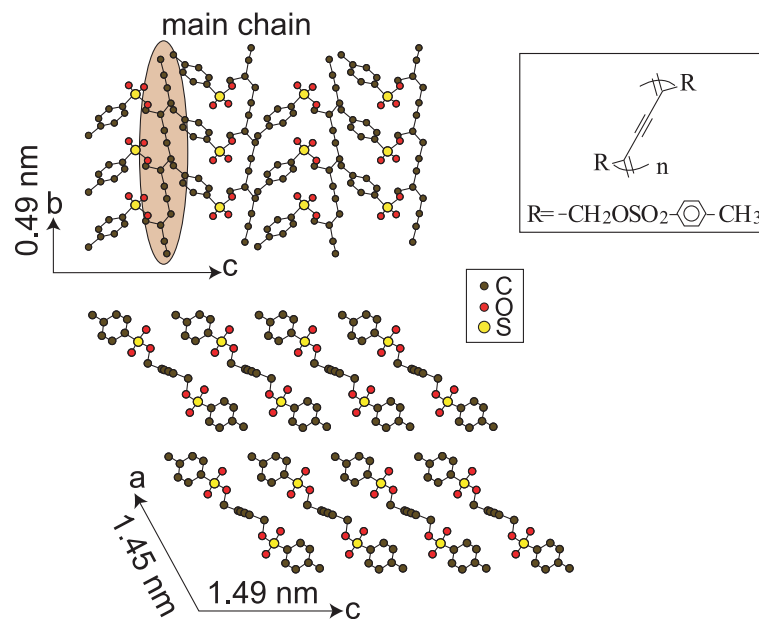


図 5.18: poly-PTS 単結晶の分子構造モデル

### 5.2.2 実験方法

本測定では斜入射 DP-AFM システムを用い、Probe1 を電荷注入プローブ、Probe2 を KFM プローブとした。高感度な FM-AFM 動作のために Probe1 として ATEC-NCPT (ばね定数: 45 N/m, PtIr コート) を、試料表面へ小さな負荷で接触するために Probe2 として ATEC-EFM (ばね定数: 2.8 N/m, PtIr コート) を用いた。測定は大気中で行ったが、poly-PTS 結晶表面は疎水性であるため、吸着した水による KFM への影響は小さいと考える。KFM の変調電圧は 2 kHz、1 V<sub>rms</sub> とした。

本測定では試料として poly-PTS の単結晶を用いた。ここで再度 poly-PTS の分子構造を図 5.18 に示す。特にジアセチレン主鎖を示してある。ジアセチレン主鎖は *b* 軸に

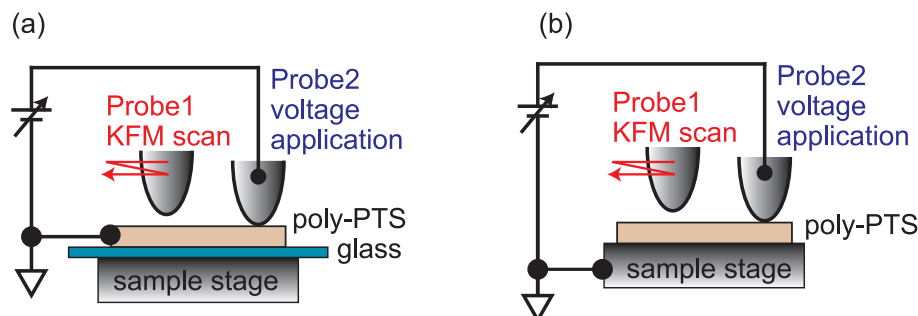


図 5.19: 実験の構成模式図: 平行配置 (a), 垂直配置 (b)

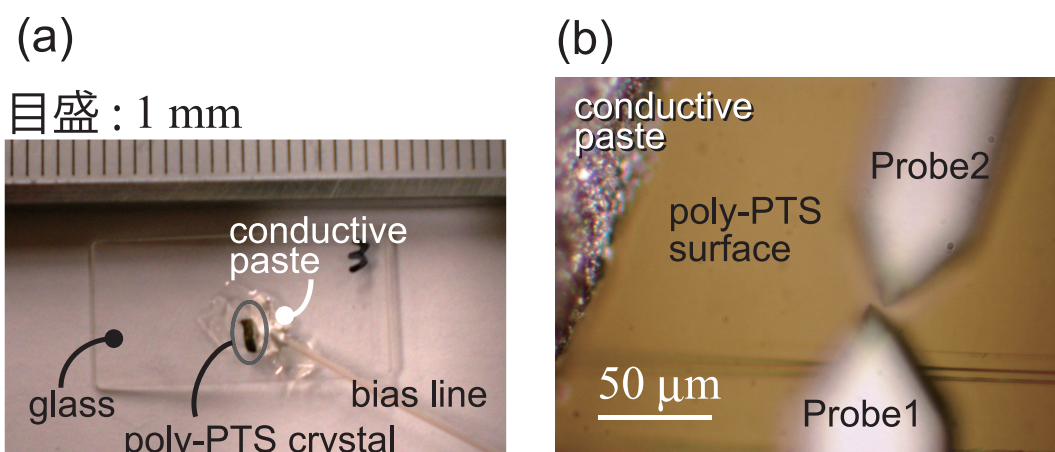


図 5.20: 平行配置測定用試料の写真 (a) と測定時の試料及びプローブの光学顕微鏡像 (b)

平行であり、劈開して得た  $bc$  面が AFM 試料ステージ面へ平行となるように固定した。Probe2 の探針を poly-PTS 表面へ接触させ電圧を印加する一方、接触点から  $b$  軸方向にわずかにずらした領域を Probe1 によって KFM 観察した。KFM 観察では、試料ステージは静止させ、Probe1 を慣性駆動スライダの DC モードで試料に平行に走査した。

本実験では、電氣的に構成の異なる 2 パターンの測定を行った。それぞれの構成模式図を図 5.19(a)(b) に示す。図 5.19(a) に示す構成では poly-PTS 結晶の片側面を接地し、結晶と試料ステージの間には絶縁のためカバーガラスを挟んで接着した。この構成では Probe2 の接触点から接地面への電界方向はジアセチレン主鎖に平行となるため、以後、平行配置と呼ぶ。KFM 像は Probe2 の接触点と接地面との間の領域内で取得した。平行配置測定用試料の写真と測定時の光学顕微鏡像を図 5.20 に示す。このとき Probe2 の探針と接地面との距離は約  $130\ \mu\text{m}$  であった。一方、図 5.19(b) に示す構成では結晶の底面を、アルミ製の試料ステージへ直接、導電性ペーストで接着し、接地した。この構成では電界方向はジアセチレン主鎖に垂直となるため、以後、垂直配置とよぶ。

### 5.2.3 結果および考察

図 5.21 は poly-PTS 結晶表面 ( $bc$  面) の FM-AFM 像である。 $b$  軸に平行な、分子ステップが確認できる。垂直配置での測定では、図 5.21 中のクロス印の位置へ Probe2 をコンタクトさせ、波線の四角形で示す領域を Probe1 で KFM 観察した。Probe2 の接触点と、Probe1 の走査領域の中心との距離は平行配置で  $4\ \mu\text{m}$ 、垂直配置で  $2\ \mu\text{m}$  とした。

図 5.22 および図 5.23 はそれぞれ、平行配置と垂直配置において、Probe2 への印加

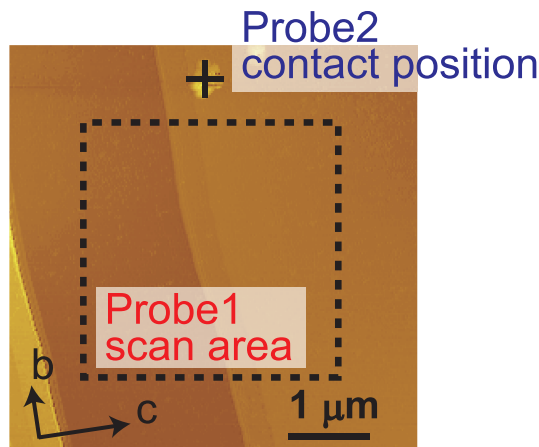


図 5.21: poly-PTS 結晶  $bc$  面の AFM 像; 垂直配置での Probe2 の接触点と Probe1 の走査範囲の関係を示す

電圧を変化させ、Probe1 で得た KFM 像である。 $b$  軸方向を白矢印で示し、各像取得時の Probe2 の電圧を各左上に示した。平行配置では  $+10 \sim -10$  V、垂直配置では  $+5 \sim -5$  V で測定を行った。Probe2 の電圧を 0 V とした場合を除いて、 $b$  軸に平行な輝線が確認された。省略したが、平行配置で 0 V 印加時にも、図 5.23 と同様、コントラストは生じなかった。この輝線は Probe2 の接触点を通る位置にあり、探針から注入された電荷が 1 次元的に拡散した結果と考えられる。

#### 探針極性と電荷注入障壁

平行配置測定では、図 5.24(a) に示すように、Probe2 による電圧印加点と接地側面との間に位置する領域の表面電位を測定した。得られた輝線部の表面電位プロファイルから、Probe2 からの距離に対して線形に生じる電位降下を求め、さらに距離依存関係を探針直下までの外挿することで、Probe2 の探針と poly-PTS 表面の界面に生じる電圧降下量を見積もった。探針 - 試料間の電圧降下量を Probe2 への印加電圧に対してプロットしたものを図 5.24(b) に示す。

探針へ正電圧を印加した場合にはその 20%、負電圧を印加した場合には 50% が接触部で降下していることが分かる。これは、正電圧印加時に比べて、負電圧印加時には poly-PTS の抵抗に対して接触抵抗がより顕著であることを示す結果である。本測定では、同時に Probe2 に流れる電流の計測を試みたが、装置の測定限界以下であり、Probe2 から接地側面の間の抵抗値は  $10^{11} \Omega$  以上であると分かった。よって、電圧の分圧比から接触抵抗を見積もると、正電圧印加時に  $20 \times 10^{10} \Omega$  以上、負電圧印加時に  $50 \times 10^{10} \Omega$  以上であるといえる。5.3 節に示すように、探針を金属上に接触させた場合の抵抗値は数百  $\Omega$  であることから、本実験での大きな接触抵抗は界面でのエネルギー

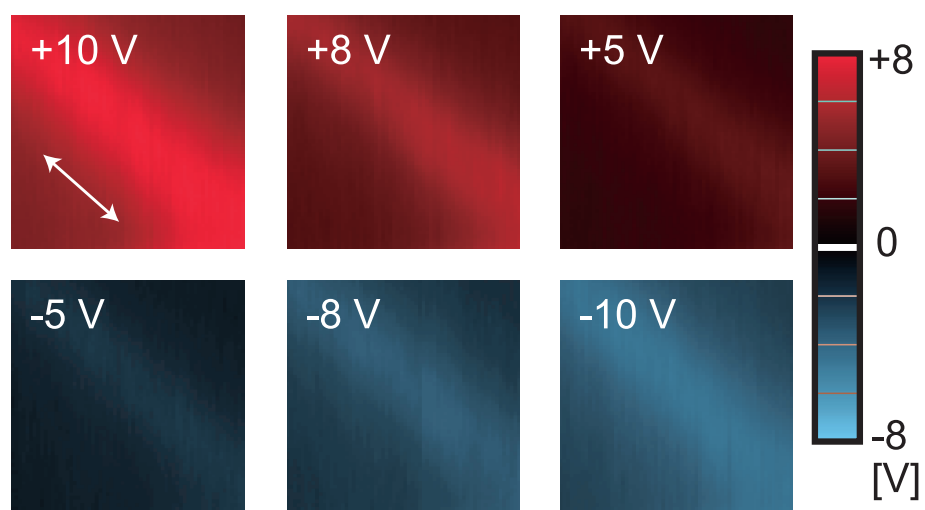


図 5.22: 平行配置で得た KFM 像; 各左上に Probe2 に印加した電圧値を示す; 白矢印は  $b$  軸の方向

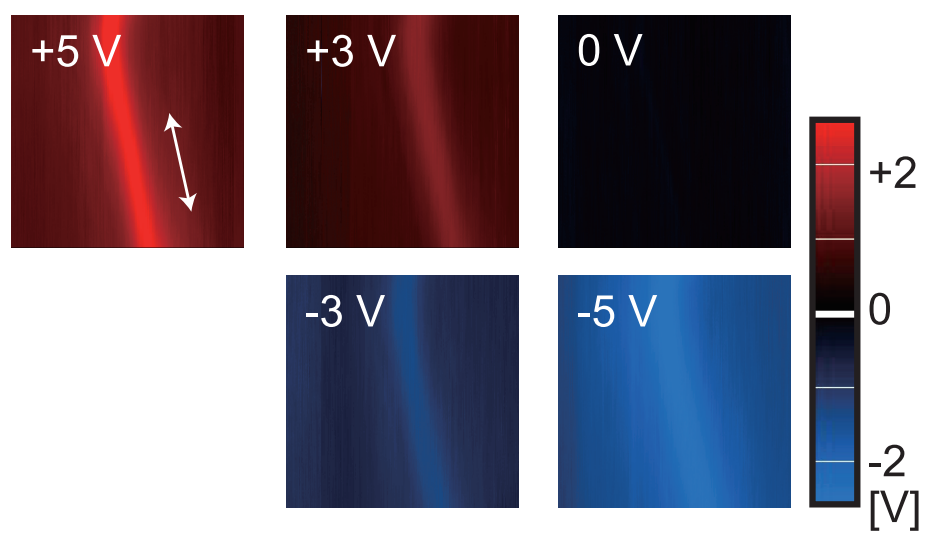


図 5.23: 垂直配置で得た KFM 像; 各左上に Probe2 に印加した電圧値を示す; 白矢印は  $b$  軸の方向



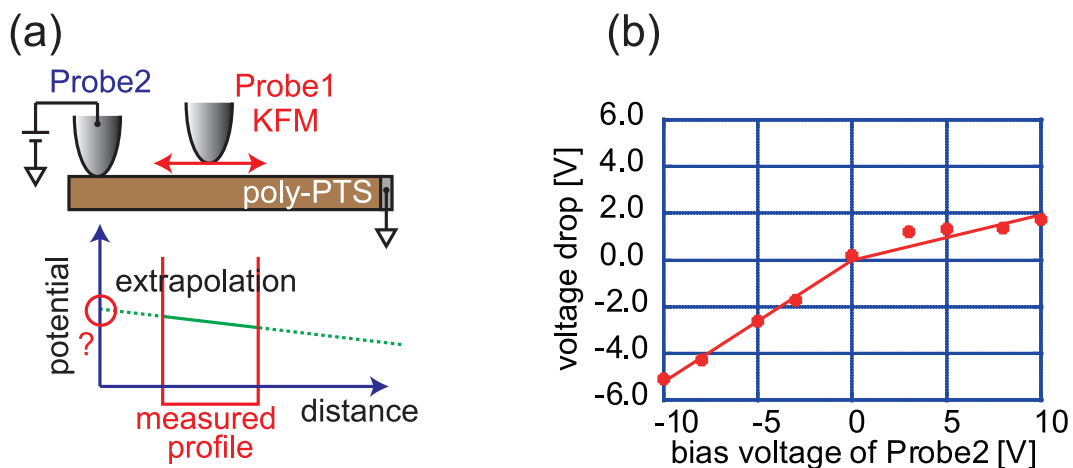


図 5.24: 平行配置測定と探針 - 試料間の電圧降下量算出法の模式図 (a); 印加電圧に対する電圧降下量のプロット (b)

障壁が影響していると考える。

エネルギー障壁は、探針のフェルミ準位と poly-PTS 結晶のエネルギーバンド構造の関係から説明できる。poly-PTS は外因性の p 型半導体で、バンドギャップは 2.0 eV [213]、HOMO 準位は真空準位に対して 5.1 eV 低いと報告されている [214]。電圧を印加しない場合のエネルギー準位模式図を図 5.25(a) に示す。ここで、PtIr のフェルミ準位は大気中での KFM 測定から見積もられた報告値、4.9 eV を用いた [215]。さらに、正電圧、負電圧印加時として考え得るエネルギー準位模式図を図 5.25(b)(c) に示す。図 5.25(b) から分かるように、PtIr のフェルミ準位は poly-PTS の HOMO 準位に近く、正電圧印加時の正孔注入に対するエネルギー障壁は小さい。それに対して負電圧印加時の電子注入に対するエネルギー障壁は 3 eV と大きく、このエネルギー障壁が負電圧印加時の大きな電圧降下につながったと考えることができる。一方ここで、接地界面から正孔注入が起こる可能性について検討すると、poly-PTS から探針への正孔の移動に障壁は存在しないため、実験的に示された探針と poly-PTS 界面の大きな電位降下は説明できない。したがって探針へ正電圧、負電圧を印加した場合、それぞれ探針から poly-PTS へ正孔注入、電子注入が生じていると考えられる。

#### 導電異方性比

以下では、電子と正孔の導電特性の比較を行う。図 5.26 に KFM 像から得た表面電位プロファイルを示す。図 5.26(a) は平行配置測定での +10 V、(b) は同じく -10 V、(c) は垂直配置測定での +5 V、(d) は同じく -5 V の結果において、それぞれ、挿入図に示した KFM 像の白ラインでのプロファイルである。各図において横軸の原点はプロファイルのピーク位置とした。

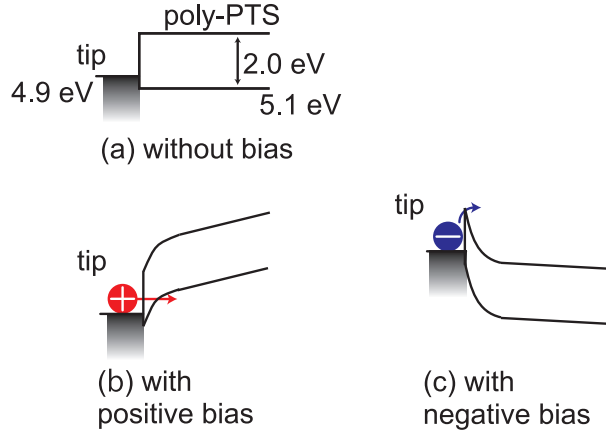


図 5.25: PtIr 探針と poly-PTS のエネルギー準位図; 電圧無印加時 (a), 正電圧印加時 (b), 負電圧印加時 (c)

図 5.26(a)(b) は共に平行配置測定の結果であるが、電位の極性とオフセットを除けば互いに同じプロファイル形状をしているのが分かる。一方で、図 5.26(c)(d) は垂直配置測定の結果であり、これらは図 5.26(a)(b) に見られるピークよりも鋭く現れていると共に、図 5.26(c) と (d) を比較するとピーク幅に明らかな違いがある。注入された電荷が  $bc$  面に垂直な方向へ伝導することを考えると、これらのピーク幅は  $c$  軸方向への電荷拡散に関連していると考えられる。つまり、 $c$  軸方向の導電率  $\sigma_{\text{lateral}}$  と  $bc$  面に垂直な方向の導電率  $\sigma_{\text{vertical}}$  の比  $\sigma_{\text{lateral}}/\sigma_{\text{vertical}}$  を考えるとき、正孔伝導よりも電子伝導においてこの比が大きいことを示している。

上記測定では、正孔と電子の電導異方性の差異が垂直配置測定でのみ電位プロファイルのピーク幅の違いとなって現れた。この点の妥当性を確かめるために、有限要素法によって、poly-PTS 結晶における電位分布の計算を行った。有限要素法計算にはムラタソフトウェア製 Femtet を用いた。ただし、実験上では電流の計測ができなかったため、定性的な分析に止める。まず、poly-PTS 結晶を異方的な導電性を有する一辺  $10\ \mu\text{m}$  の立方体で示した。各方向の導電率は  $\sigma_x$ 、 $\sigma_y$ 、 $\sigma_z$  で表す。poly-PTS に関して、主鎖方向の電荷移動度は他の方向の移動度に対して 1000 倍大きいとの報告があるが [210]、結晶の各軸方向についての正孔、電子導電率を測定した報告は無い。よって、電子伝導に関して測定で得た大きなピーク幅を反映させるため、電子伝導の計算において、正孔伝導の計算よりも大きな導電率比  $\sigma_x/\sigma_z$  を設定した。例として、導電率要素の比を正孔伝導の計算時に  $\sigma_x : \sigma_y : \sigma_z = 1 : 1000 : 1$ 、電子伝導の計算時に  $\sigma_x : \sigma_y : \sigma_z = 5 : 1000 : 1$  と定義した。

Probe2 の探針のモデルとして、直径  $200\ \text{nm}$  の円形電極を立方体の上面中央へ配置し、その電位を  $+10\ \text{V}$  もしくは  $-10\ \text{V}$  に固定した。その上で、平行配置のモデルとして図 5.27(a)(b) のように 1 つの側面を  $0\ \text{V}$  とし、垂直配置のモデルとして図 5.27(c)(d)

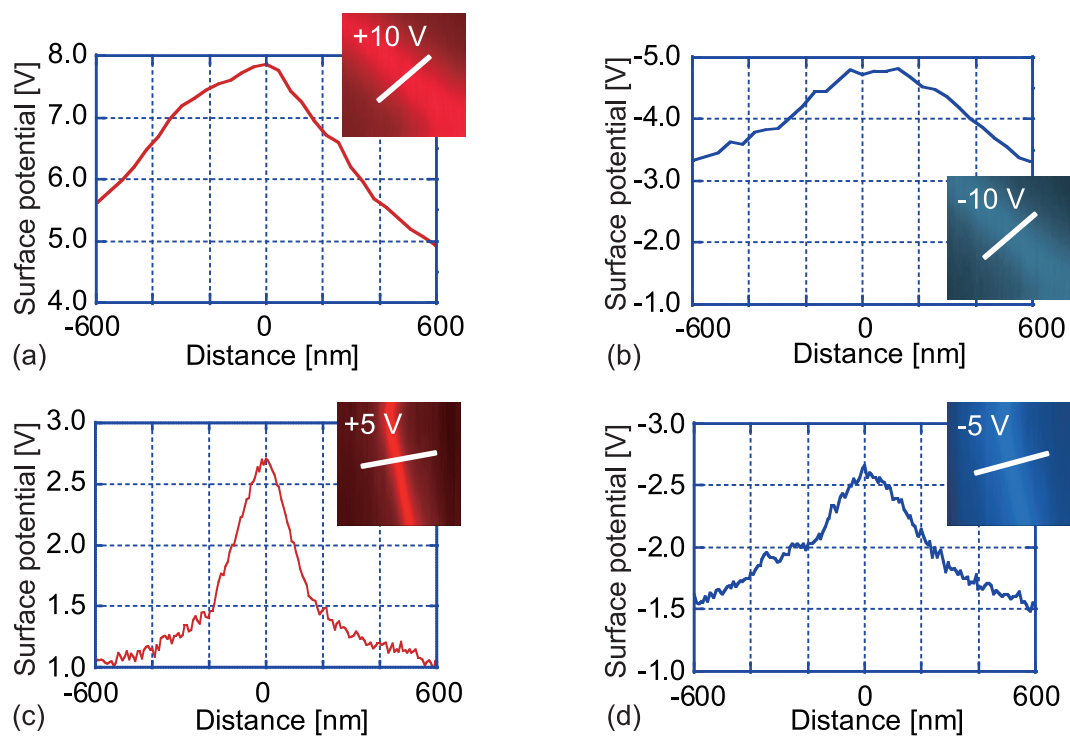


図 5.26: KFM 像から得た表面電位プロファイル; 平行配置測定での +10 V(a), -10 V(b); 垂直配置測定での +5 V(c), -5 V(d)

のように底面を 0 V とした。

その結果、図 5.27(a) と (b) の上面の電位分布は互いに似通っている一方、図 5.27(c) と (d) では明らかな違いが見られた。図 5.27(e) に示している、(c)(d) 上で得たラインプロファイルでは、さらにその違いがよく分かる。図 5.27(c) (正孔伝導) 中のライン I に沿って得たプロファイルのピークは、図 5.27(d) (電子伝導) 中のライン II に沿って得たプロファイルのピークに比べて鋭い。導電異方性比の違いは、垂直配置の KFM 測定によって、顕著に表れるという点で、この分析結果は実験結果に一致した。さらに、平行配置計測における表面電位分布は、 $\sigma_x/\sigma_z$  の大きさにほとんど依存性がないということを示した。主鎖方向の導電率がその他の方向の導電率に比べて圧倒的に大きいためである。

## 5.3 Au ナノロッドの抵抗計測

### 5.3.1 研究背景

ナノテクノロジーにおける有力なナノ材料に Au ナノ粒子、Au ナノロッドがある。プラズモニクスの応用 [216, 217] やバイオセンサーへの利用 [218, 219] などが注目されているほか、プリンティッドエレクトロニクスにおける導電性インクとしての応用も進んでおり [220]、導電体の基本的な情報である抵抗率の計測が必要である。物理的にも、構造の大きさが電子の平均自由行程に近づき、バルク導電率よりも導電率が低くなるサイズ効果などが研究対象となっている [221]。

ワイヤーやロッド状の Au の導電計測をプローブを用いて行った例があるが、トップダウンで作製したナノワイヤーでスケールが大きく、グレインが多くある構造を対象としている [222]。また MP-STM によっても、種々のナノワイヤーが測られてきたが、絶縁基板上での測定は不可能である [83]。また、ナノプローブによる測定の多くは SEM [94, 115, 223] 中であって試料の汚染や電子ビームの影響が懸念される。一方、DP-AFM を用いることによって、絶縁基板上のより微細な構造に対して測定が可能である。ここでは本研究で開発した縦入射 DP-AFM を用いて単結晶 Au ナノロッドの電導計測を SiO<sub>2</sub> 基板上で行った結果を報告する。

### 5.3.2 測定試料と測定方法

測定対象とした Au ナノロッドは HTAB (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, 東京化成工業製) と OTAB (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, 和光純薬工業製) の 2 種類の陽イオン界面活性剤を使用し、シード成長法によって作製されたものである [224]。以下に Au ナノロッドと AFM 観察用基板の作製手順を説明する。

1. 0.1 M の HTAB と 0.1 M の OTAB の混合溶液を 40 °C で完全に溶解させる。

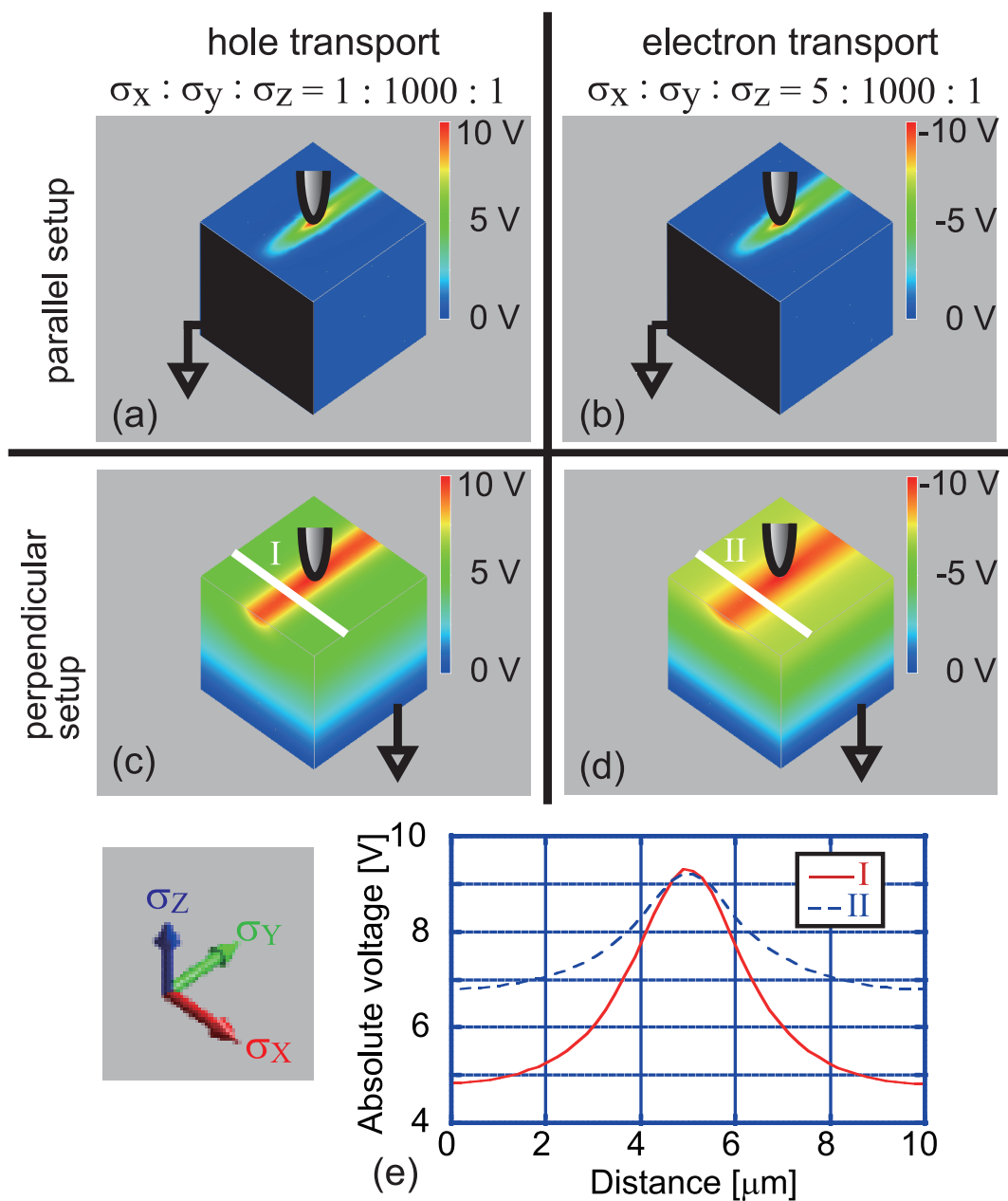


図 5.27: 有限要素法により求めた poly-PTS の電位分布: 立方体の上面中央へ電圧を印加し、1 側面を 0 V とした平行配置 (a)(b), 底面を 0 V とした垂直配置 (c)(d); それぞれ導電率比  $\sigma_x : \sigma_y : \sigma_z = 1 : 1000 : 1$ (a)(c),  $\sigma_x : \sigma_y : \sigma_z = 5 : 1000 : 1$ (b)(d) を有する; (c) 中のライン I, (d) 中のライン II での電位プロファイル (e)

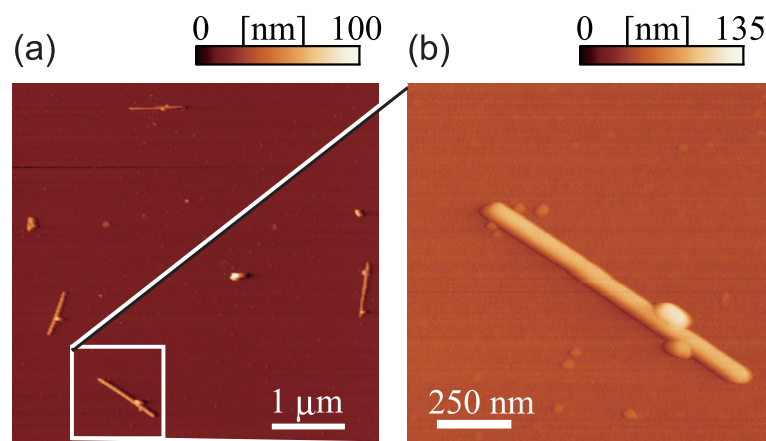


図 5.28: ナノロッドを分散した基板の AFM 像

2. 界面活性剤混合溶液 (40 °C) 1875  $\mu\text{L}$  へ順に、0.01 M のテトラクロロ金 (III) 酸四水和物 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ナカライテスク) 溶液 62.5  $\mu\text{L}$ 、0.01 M の水素化ほう素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ , ナカライテスク) 溶液 150  $\mu\text{L}$  を 40 °C で混合し、Au シードを含む懸濁液を作製する。
3.  $\text{NaBH}_4$  を加えた直後に溶液を 2 分間攪拌する。なお、発生気体は逃げられるようにしておく。完成した褐色の Au シード液は 20 °C で 2 時間静止させる。
4. 9500  $\mu\text{L}$  の界面活性剤混合液 (40 °C)、400  $\mu\text{L}$  の 0.01 M テトラクロロ金 (III) 酸四水和物溶液、64  $\mu\text{L}$  の 0.1 M アスコルピン酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , ナカライテスク) 溶液を 40 °C で混合する。
5. 得られた透明な溶液に 17  $\mu\text{L}$  の Au シード液を加え、10 秒間静かに混ぜ合わせる。
6. 無色になった溶液を 20 °C で静置すると、濃いピンク色へ変化する。
7. 溶液 1400  $\mu\text{L}$  を 5000 rpm で 5 分間遠心分離して、上澄み液を除き、残りに 700  $\mu\text{L}$  の精製水を加えて再分散させた上で、再度 5000 rpm で 5 分間遠心分離する。
8. 上澄み液を除いた後、沈殿した濃い懸濁液を超純水で 6 倍希釈したものを、100 nm 熱酸化膜つき n-type Si 基板上にスピンコートする。基板は事前にアセトン中で超音波洗浄を施した後に UV オゾン処理をして用いる。
9. スピンコート後の基板を UV オゾン処理し、界面活性剤を除去する。

図 5.28(a) は DP-AFM システムで AFM 観察した、ナノロッド展開後の基板、図 5.28(b) はさらに拡大して観察したひとつのナノロッドである。大気中観察でプローブは金属



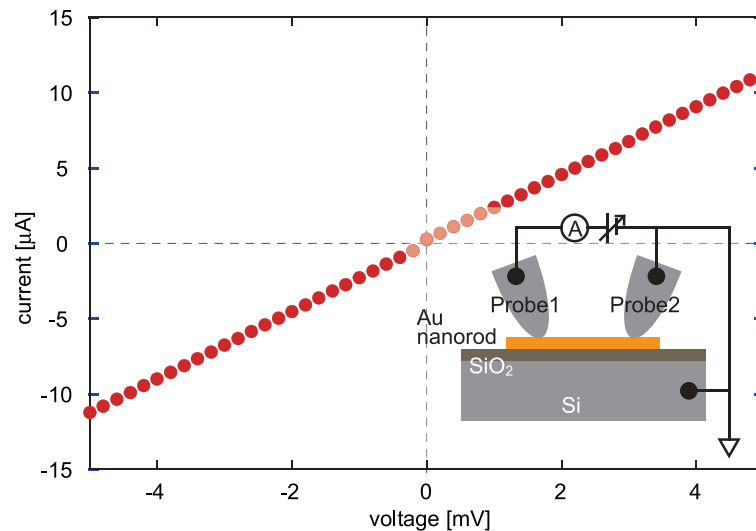


図 5.29: ナノロッド上で得た電流 - 電圧特性と測定構成模式図

コートのないATEC-NCを用いた。分散したナノロッドが見られ、バンドルしたものと孤立化したものがある。ナノロッドの直径は約 20 nm、長さは最大 1  $\mu\text{m}$  程度であった。

ナノロッドと基板の吸着は弱く、コンタクトモードでスキャンするとナノロッドを動かしてしまった。本測定ではAFM観察にダイナミックモードを採用することで、繰り返しAFM観察を行い、ナノロッドへの探針位置決めを可能とした。AFM観察と探針移動を繰り返し、最終的に探針をナノロッドの直上に配置し、フィードバック制御をコンタクトモードへ切り替えて抵抗測定を行った。接触力は 20 nN 以下とした。

抵抗計測に用いたプローブはPt/Ti コートを施したATEC-FMである。コート後の探針曲率半径は 20 nm 程度であった。電流計測にはKEITHLEY 製 ピコアンメーター 6487 を用い、計測はすべて  $1.3 \times 10^{-1}$  Pa 以下の真空中で行った。

### 5.3.3 結果および考察

図 5.29 はナノロッド上で得た電流 - 電圧特性である。挿入図に測定模式図を示した。970 nm の 2 探針間距離での測定で、442  $\Omega$  の抵抗値を得た。2 探針が  $\text{SiO}_2$  上にコンタクトした場合、10 M $\Omega$  を越える抵抗値を示すことから、この値はナノロッドの導電性によって得られたものと分かる。絶縁性基板上で、単結晶 Au ナノロッドの導電性を、プローブを用いて確認することに初めて成功した。

上記の測定には探針とナノロッドの接触抵抗が含まれている。ナノロッドの抵抗を  $R_g$ 、ひとつの探針とナノロッドの接触抵抗を  $R_c$  とすると、測定された抵抗値は  $R_m = R_g + 2R_c$  である。

ナノロッドは単結晶であることから、グレイン境界での電荷拡散の影響が無いと考

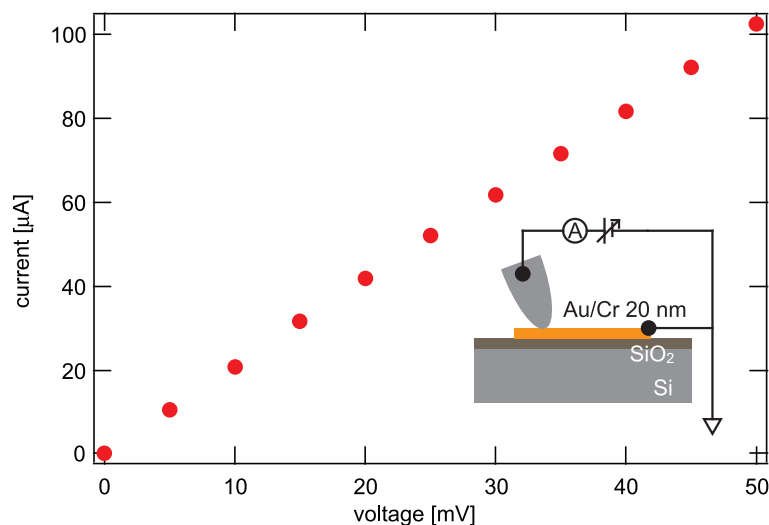


図 5.30: 配線を施した膜厚 20 nm の金薄膜に対し探針を接触させて測定した電流 - 電圧特性と測定構成模式図

えると、サイズ効果が現れ始めるのは Durkan らの見積りにより 25 nm 程度以下とされ [221]、この測定で用いている直径 20 nm の Au ナノロッドの導電率はバルクの導電率に近いと考えて良い。Au のバルク導電率は  $49 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  であり [225]、直径 20 nm、長さ 1  $\mu\text{m}$  とすると、 $R_g$  として 65  $\Omega$  の値が理論的に求められる。

一方、探針の接触抵抗  $R_c$  について検証するため、 $\text{SiO}_2$  上で配線を施した Au の蒸着薄膜（膜厚: 20 nm）に対し、探針を接触させて電流 - 電圧特性を測定した結果を図 5.30 に示す。この測定では、プローブは ATEC-NCPT（曲率半径: 20 nm, PtIr コート）を用い、抵抗値 492  $\Omega$  を得た。さらに、類似の金属コートプローブを市販している OLYMPUS 社が公表するデータでは 350  $\Omega$  となっており [226]、 $R_c \sim 400 \Omega$  を典型値とみなす。従って、 $R_m$  は 1 k $\Omega$  以下の値が妥当であり、 $2R_c$  は  $R_g$  の 10 倍ほどであると想定される。

ナノロッドの抵抗と接触抵抗とを切り分けるために抵抗値の探針間距離依存測定を試みた。結果を図 5.31 に示す。挿入図には実際に測定対象とした Au ナノロッドの AFM 像と、測定位置を示した。探針間隔 440 nm および 770 nm の位置では、1 度の測定後にリトラクト、再コンタクトをして 2 度目の測定を行い、2 点をプロットした。

図 5.31 に示すように、桁違いで分散する結果となり、接触抵抗とナノロッド抵抗の切り分けは実現しなかった。位置決めの過程で探針の金属コートが損傷した状態で測定しており、接触抵抗が安定しないことが原因の一つとして挙げられる。本測定では Au ナノロッドのみの抵抗値を求めることはできなかったが、2 つの AFM プローブの探針をナノ構造へ位置決めし、静的に電気的コンタクトを確認できたことは、大きな成果である。

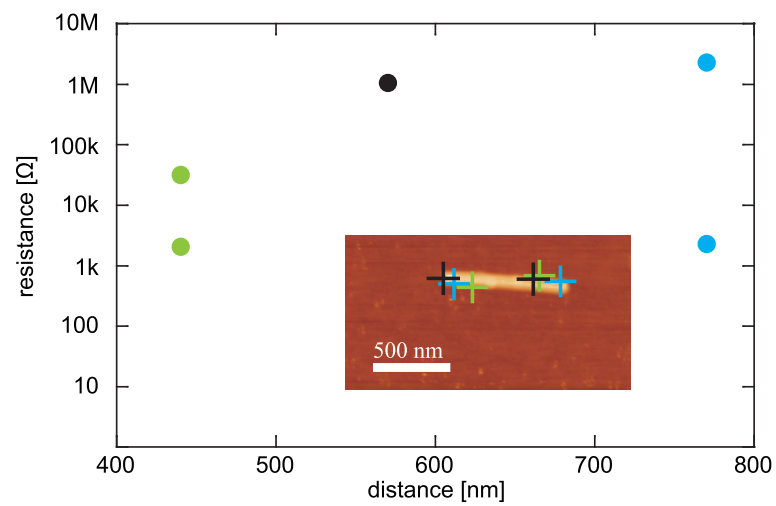


図 5.31: 抵抗値の探針間距離依存測定の結果。挿入図は測定対象のナノロッドの AFM 像。クロスマークは測定時の探針位置を示し、マークの色がプロットの色に対応している。

## 5.4 本章のまとめ

本章の内容を以下にまとめる。

### ペンタセンの電界効果トランジスタ特性測定

- 開発した DP-AFM で導電コート探針を用い、ペンタセン薄膜の FET 特性測定に成功した。
- 真空下では大気中に比べてオンオフ比が向上することを確認した。
- 実効的なチャネル幅を有限要素法を用いた解析から求め、移動度の探針間距離依存性を求めた。
- 探針位置でのペンタセンの局所的な膜厚が、バルク抵抗として見かけの移動度を変調していることを明らかにした。

### ポリジアセチレン単結晶への局所電荷注入及び拡散電荷マッピング

- 開発した DP-AFM で導電コート探針を用いて、ポリジアセチレン単結晶への局所電荷注入及び、拡散電荷マッピングを行った。
- 電荷注入点からジアセチレン主鎖方向に直線的に伸びる電位コントラストを確認し、異方的な電気拡散を可視化することに成功した。
- 注入探針の電位極性が正の際に正孔注入が、負の際に電子注入が生じていることを示した。
- 正孔伝導よりも電子伝導においてジアセチレン主鎖方向とその垂直方向の導電率比が大きいことを明らかにした。

### Au ナノロッドの抵抗計測

- 開発した DP-AFM で導電コート探針を用い、絶縁基板上で Au ナノロッドの電気伝導を測定した。
- 探針間隔 970 nm の探針間距離での測定で、442  $\Omega$  の抵抗値を得た。

## 第6章 結論

本論文では、新たなナノ計測手法として行った DP-AFM の開発および、ナノ構造の電気計測応用について報告した。本章では、これまでに述べてきた研究結果を総括し、最後に今後の研究課題について述べる。

### 6.1 総括

#### 第2章 DP-AFM の要素技術

第2章では、DP-AFM の構成要素技術を「探針変位検出系」「試料・プローブ駆動機構」、「制御系・コントローラ」の3つに大別して解説した。

- 既存の探針変位検出法の原理と特徴を述べ、特に PZT 薄膜カンチレバーおよびピエゾ抵抗カンチレバーについて検出システムを作製し、感度評価を行った。
- 斜入射光てこ法の感度解析を行った。特に、探針が試料面に垂直方向に移動する事による検出信号への影響を求めた。
- 各探針変位検出法を DP-AFM に採用する際の長所と短所をまとめ、その結果から光てこ法は装置構成が複雑である一方、高い検出能力と多様な応用実績を有し、DP-AFM への採用が必要不可欠であることを示した。
- 一般的な精密位置決め技術の要点を述べ、AFM でも多用される圧電アクチュエータの原理と AFM 観察結果へ影響する圧電効果の特徴について説明した。
- DP-AFM において、試料・プローブの双方を駆動する必要性を述べ、DP-AFM に試料微動機構として採用したチューブスキャナ、プローブ駆動機構として採用した慣性駆動スライダの駆動原理と機能を述べた。
- 開発した DP-AFM システムで用いた制御系と SPM コントローラについて説明した。

### 第3章 斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの開発

第3章では、斜入射光てこ法を採用して開発した DP-AFM システムの構成と基本動作特性を説明した。

- 斜入射光てこ法を用いた DP-AFM システムを開発し、探針変位検出、試料駆動機構、周波数変調検出器について基本性能評価を行った。
- 2 プローブ同時の AFM 観察に成功し、世界最小となる探針間隔 300 nm での安定動作を確認した。
- ジアセチレン分子列の高分解能観察を達成した。
- プローブ駆動の影響が探針変位検出に及ぼすクロストークの問題に対して、補正法を開発し、実践して効果を示した。
- 大気中動作に限定される点、光学調整が煩雑である点などを、開発した斜入射 DP-AFM システムの課題として示した。

### 第4章 縦入射光てこ法を用いた DP-AFM システムの開発

第4章では、縦入射光てこ法を採用して開発した DP-AFM システムの構成と基本動作特性を説明した。

- 縦入射光てこ法を用いた DP-AFM システムを開発し探針変位検出、試料・プローブ駆動機構について基本性能評価を行った。
- プローブ走査用のスキャナとして、複数の構造で試作、試用を行い、剪断モード PZT を用いる構造が有効であると結論づけた。
- 大気中、真空下、液中での AFM 動作を達成した。さらに各環境下で一方の探針の励振が他方探針へ干渉する大きさを調べ、液中ではまず励振法の改善が必要であると結論づけた。
- 試料に対する探針のドリフト速度を 10 nm/min 以下と求め、ナノ構造計測への影響を考察した。

### 第5章 DP-AFM による電気計測

第5章では、開発した DP-AFM の電気計測応用について述べた。



- 2つの探針を微小なソース、ドレイン電極として用い、ペンタセン薄膜を対象に、FET 特性を測定した。その結果、印加した負のゲート電圧に伴って電流 - 電圧特性が変調される、典型的な FET 特性を得た。
- ペンタセンの FET 特性において真空下では大気中に比べてオンオフ比が向上することを確認した。
- ペンタセンの FET 特性から移動度の探針間距離依存性を求め、探針位置でのペンタセンの局所的な膜厚が、バルク抵抗として見かけの移動度を変調していることを明らかにした。
- ジアセチレン主鎖方向に一次元的な電気伝導性を有すると知られる、ポリジアセチレン単結晶の表面へ1探針を接触させ、局所的に電圧を印加して電荷注入をする一方、他方の探針で近傍の表面電位分布を測定した。その結果、電荷注入点からジアセチレン主鎖方向に直線的に伸びる電位コントラストを確認し、異方的な電気拡散を可視化することに成功した。
- 探針電位の正負の違いによる表面電位応答の変化から、正孔伝導よりも電子伝導においてジアセチレン主鎖方向とその垂直方向の導電率比が大きいことを明らかにした。
- 絶縁基板上に分散させた直径 30 nm の Au ナノロッドの抵抗計測を行い、探針間隔 970 nm で 442  $\Omega$  を示す電圧 - 電流特性を得た。

## 6.2 今後の課題と展開

これまでの開発研究を通して明らかとなった課題と、今後の MP-AFM、DP-AFM の発展、応用可能性をまとめる。

### 原子分子分解能の達成

本研究で開発した DP-AFM では、目標であった原子分子分解能観察は達成できていない。原因のひとつとして考えられるのは、プローブ支持部の剛性に関する問題である。シングルプローブ AFM では、プローブは駆動の必要がないため AFM 本体の構造に直接固定される。それに対し、DP-AFM におけるプローブは粗動微動機構にマウントされ、さらに試料の上面へプローブを張り出させる形になっているため、機械的な振動に弱い可能性がある。よって、特にプローブホルダやプローブ駆動機構については振動解析を伴った構造設計が必要である。一方で、原子分子分解能観察には、装置性能だけでなく、試料の状態、探針先端の状態、振幅やフィードバックゲインなどがすべて好条件である必要がある。しかし、本研究では観察の試みが不十分で、それら

を最適化するに至らなかった可能性もある。今後の試みの中で最適な条件を見だし、装置の問題点をより具体的に明らかにすることが必要である。

## プローブの開発

開発装置による応用測定の実践では、ペンタセンの FET 特性測定と Au ナノロッドの抵抗測定において、探針を試料に接触させて電流計測を行ったが、このような場合には常に探針と測定対象界面の接触抵抗の影響を考える必要がある。

接触面積が小さいことに起因する高い接触抵抗は避けようがないが、接触条件を統一するための努力は必要である。AFM 観察中や電流計測中に探針先端が破損することを避ける方策としては、Rb や導電ダイヤモンドなど硬い材料によるコート、もしくはカーボンナノファイバーなど柔軟性のある探針 [227] の使用が候補であるほか、Si 探針への金属薄膜コートではなく素材自体が金属であるフルメタルプローブを使用することで、導電コート剥離の問題が防げる。また、半導体材料を対象とする場合には探針と試料間の界面障壁の効果も考察する必要があるため、探針コート金属種に変化を持たせたり [228]、SAM 修飾を施したりした計測 [229, 230] も有効である。CAFM ではこれらの探針を用いて電流計測がされているが、DP-AFM では前提として探針先端同士が接近できる ATEC プローブのような形状でなければならぬため、市販品が普及していない。よって独自の探針コート、プローブ作製プロセスを確立する必要がある。

一方、数十 nm、数 nm といった探針間隔の実現可能性を考えると、探針先端の曲率半径が小さいことが必要であり、小節 1.4.3 で紹介した STM 探針の様に、CNT やカーボンナノファイバーを探針先端に用いたプローブの採用が不可欠である。

## 操作性の向上

MP-AFM の応用研究がさらに広がるためには操作性を向上させ、計測のための人的負荷を低減させることが重要だと感じている。シングルプローブ AFM での測定における失敗要因には、プローブの取り付けミス、操作ミスによる探針の試料への衝突、試料の過大な凹凸や速すぎる走査による探針損傷、フィードバック制御の発振、試料傾きや熱ドリフトに起因する制御域からの外れなどがある。DP-AFM では 1 プローブ毎にこれらの要因を避けながら走査を繰り返し、その上、探針同士の位置関係を常に把握しながら互いの接触を避け、最終的に所望の位置へ近接して配置しなければならない。シングルプローブ AFM を扱う場合に比べて、一連の測定動作の成功確率が格段に低くなるのである。

これらの困難を避けるため、AFM 本体の構造としてプローブの取り付けを容易にしたり、熱ドリフトを低減したりといった努力が必要なのはもちろん、コントローラの機能向上によるサポートも欠かせない。小節 1.4.3 にも述べたように、MP-SPM のためのコントローラには探針位置認識、探針同士の接近・連携など特有の機能が求めら

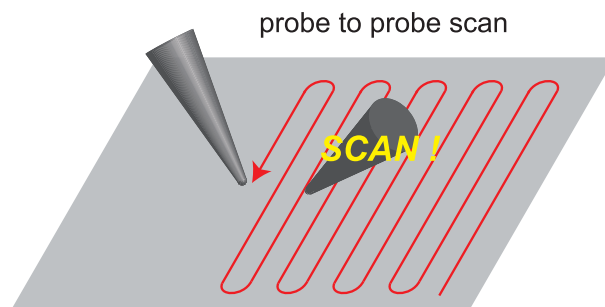


図 6.1: 探針 - 探針自動アプローチシステムのイメージ図

れ、それらをいかに操作性よく導入するかが重要である。最終的には、計測目的と手順を設定して後は全自動というのが理想であるが、ひとつの要素事項としての例を以下に挙げる。

例えば探針先端径で律則される最小探針間距離を再現性よく実現するためには、図 6.1 にイメージ図を示すような探針 - 探針自動アプローチシステムの導入が必要である。ひとつのプロブを他方のプロブへ向けて  $xy$  面内に走査し、接近時の探針間で生じるトンネル電流や相互作用力、エネルギー散逸などを検知して停止させる。このような技術を開発するためには、探針間相互作用の理解へ向けた基礎的な研究も必要である。

#### 位置決め安定性の向上

コントローラの制御上の工夫によって、探針の位置決め安定性の向上も図れる。5.3 節で報告した Au ナノロッドの電気計測では、ナノロッド上に位置決めしたにも関わらず、電流が流れない場合があった。探針先端の損傷が疑われる場合の他、同位置でも経時的に測定される抵抗値が変わり、ナノロッドからの位置ずれが疑われる場合もあった。開発装置では 4.5 節で示した通り各プロブで 5 nm/min および 10 nm/min 程度の熱ドリフトが生じるため、対策としてフィードフォワード制御や試料の特異構造に対するトラッキング制御の導入が必要である。

また、探針位置認識は AFM 観察像を頼りにしてきたが、各駆動機構にエンコーダーを設けることで移動量を把握し、圧電アクチュエータの非線形性やヒステリシス、慣性駆動の移動量ばらつきを補正することも有効である。

#### 3 プロブ、4 プロブ AFM の開発

これまでの DP-AFM 開発研究を基礎として、3 プロブ、4 プロブの装置へ発展させることでプロブ 2 つでは不可能であった「入力 - 出力 - 刺激」計測や「4 探針法

による抵抗計測」「入力 - 出力 - 刺激 - 応答」計測の構成が可能となり、CNT の圧電応答計測や接触抵抗を除いたナノワイヤーの抵抗計測が実現する。

しかし現状のプロープではチップ部分が互いに接触して探針同士の接近を妨げるため、実現のためにはまず、三方、四方から探針同士が接近可能な形状のプロープが必要である。

一方、装置構成上の困難を低減するためには、目的に応じて自己検出プロープを補助的に導入することも有効である。

## 電気接触状態の制御

STM と比較して、AFM で電気計測を行うメリットとして、絶縁基板上の計測のほか、力による接触制御ができるという点がある。MP-STM やプローバーでは、測定対象へ探針先端が接触したかどうかの判断は SEM や光学顕微鏡による見た目に頼るのが主である。ナノスケールのコンタクトの判別は困難で、結果的に大きな力を印加して対象にダメージを与えることも起こりうる。接触後には押し込み量を決める手がかりとして、探針に流れる電流をモニターできるが、接触力の大きさにより接触点の電子状態が変化し、電気的な特性が変わるという効果も生じるため、電流値のみを頼りにした接触制御では条件を確定できない。例えば CNT に対し Au コートを施した AFM プロープを接触させ、接触力と電流 - 電圧特性を同時測定した結果からは、130 nN の接触力で CNT の変形から接触点のバンドギャップが大きくなり、低電圧域での導電率が低下することが示されている [231]。DP-AFM では電流だけでなく、探針と試料が接触する力を頼りに接触条件を決めることができる。特に、異なる複数の対象を扱った議論のためには、電流による制御ではなく力制御により接触条件を確定し、電気特性を比較することが必要である。また、ポリジアセチレンを対象に行ったような電荷注入と電位応答計測においても、接触条件による界面状態の変化を捉えうる。

シングルプロープ AFM による探針 - 試料間の力と電流の関係を示した研究例をさらに挙げると、Au コートプロープと Au 表面のナノコンタクトにおいて生じる、量子コンダクタンスと探針 - 試料間の力が同時測定されているほか [232]、FM-AFM による探針 - 試料間相互作用力とトンネル電流の同時測定によって、半導体基板上の力と電流との関係が原子分解能で明らかになってきている [233]。

## 力学特性計測への応用

開発した DP-AFM を用いることで今後、ナノ材料のセンサー応用を想定した「力学刺激 - 電気応答」、アクチュエータ応用を想定した「電気入力 - 機械応答」計測の実現が期待できる。また、グラフェン (graphene) の微細な膜構造に対して、局所的な応力印加に対する周囲の歪み計測を行うことで、ナノスケールの力学特性を究明し、MEMS 研究に寄与できる。細胞膜に対して局所応力印加と歪み計測を行うことで、細

胞骨格構造に裏打ちされる膜の複雑な力学応答特性を解明するといったバイオ応用の可能性もある。

## バイオ応用

DP-AFM は液中動作によって、生きた生体試料へのアプローチも可能である。修飾探針を使った局所的な生化学刺激により抗原抗体反応などを誘起し、他方の探針で生体反応の発現を計測したり、神経細胞ネットワークにおける信号伝達を計測したりと、バイオ分野でも画期的な分析技術となりうる。

一方で、現在明らかになっている問題として、小節 [4.4.4](#) で述べたように、液中では 2 プローブ間の振動の干渉が大きくなり互いの AFM 動作を妨げる可能性があるため、さらなる現象の把握と対策が必要である。

# 付 録 A 自己検出プローブの DP-AFM動作

自己検出プローブを DP-AFM として動作させ、2 プローブでの表面形状観察を行った。各測定時には、専用プローブホルダを慣性駆動スライダへ取り付け付けた。AFM フィードバックは積層圧電アクチュエータを用いた。

## A.1 PZT 薄膜カンチレバー

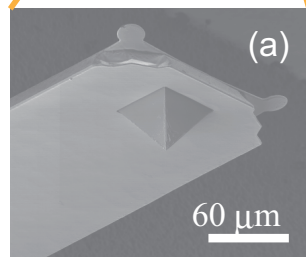
2.1.1 小節に示したプローブホルダと検出系を用いて PZT 薄膜カンチレバーを DP-AFM 動作させた。PZT 薄膜カンチレバーの探針形状は、図 A.1(a) の SEM 像から分かるようにピラミッド形をしており、カンチレバー先端よりも内側に位置している。そのため、2 つのプローブを対向させても  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下に近づくことができない。よって、図 A.1(b) のように、探針先端同士が近づきやすい形状にカンチレバー先端を、FIB(Focused Ion Beam) 装置 (セイコーインスツルメンツ製 SMI2050MS) で加工して用いた。

PZT 薄膜カンチレバーによるアドレスパターンサンプルの 2 プローブ同時 AM-AFM 観察の結果を図 A.2 に示す。走査領域はそれぞれ離れているが、サンプルの座標情報を読み取ることで 2 探針の相対位置を算出した。その結果、探針先端間の距離は  $9.2\text{ }\mu\text{m}$  であったことが分かった。さらに接近させようとしたところ、2 つの探針は互いに接触し、これ以上は近づけることができなかった。FIB 加工によっても探針先端が、最前方に位置しなかったことが原因である。

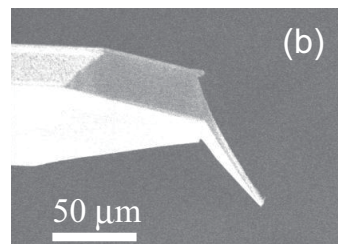
## A.2 ピエゾ抵抗カンチレバー

ピエゾ抵抗カンチレバー専用のプローブホルダを作製し、慣性駆動スライダへマウントして AFM 動作をさせた。プローブホルダにはプローブから引き出された 4 電極への専用コネクタ、カンチレバー励振用 PZT を取り付け付けた。変位信号検出回路は図 A.3 に示したものをを用いた。ブリッジ回路、差動増幅器、ゲイン可変増幅器からなる。ブリッジ回路のひとつの抵抗をピエゾ抵抗カンチレバーとし、他のひとつの抵抗を可変抵抗として、プローブの個体差に対応した。

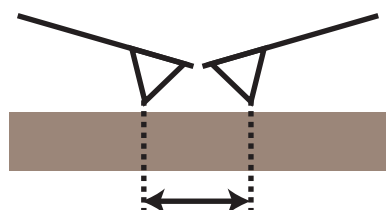




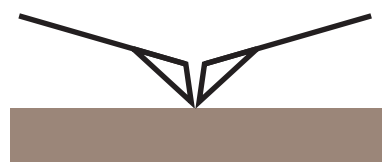
加工前



FIB 加工後



最接近距離 130  $\mu\text{m}$



探針同士が接近可能

図 A.1: PZT 薄膜カンチレバーの SEM 像: 加工前 (a) と FIB 加工後 (b), および 2 探針接近時のイメージ図

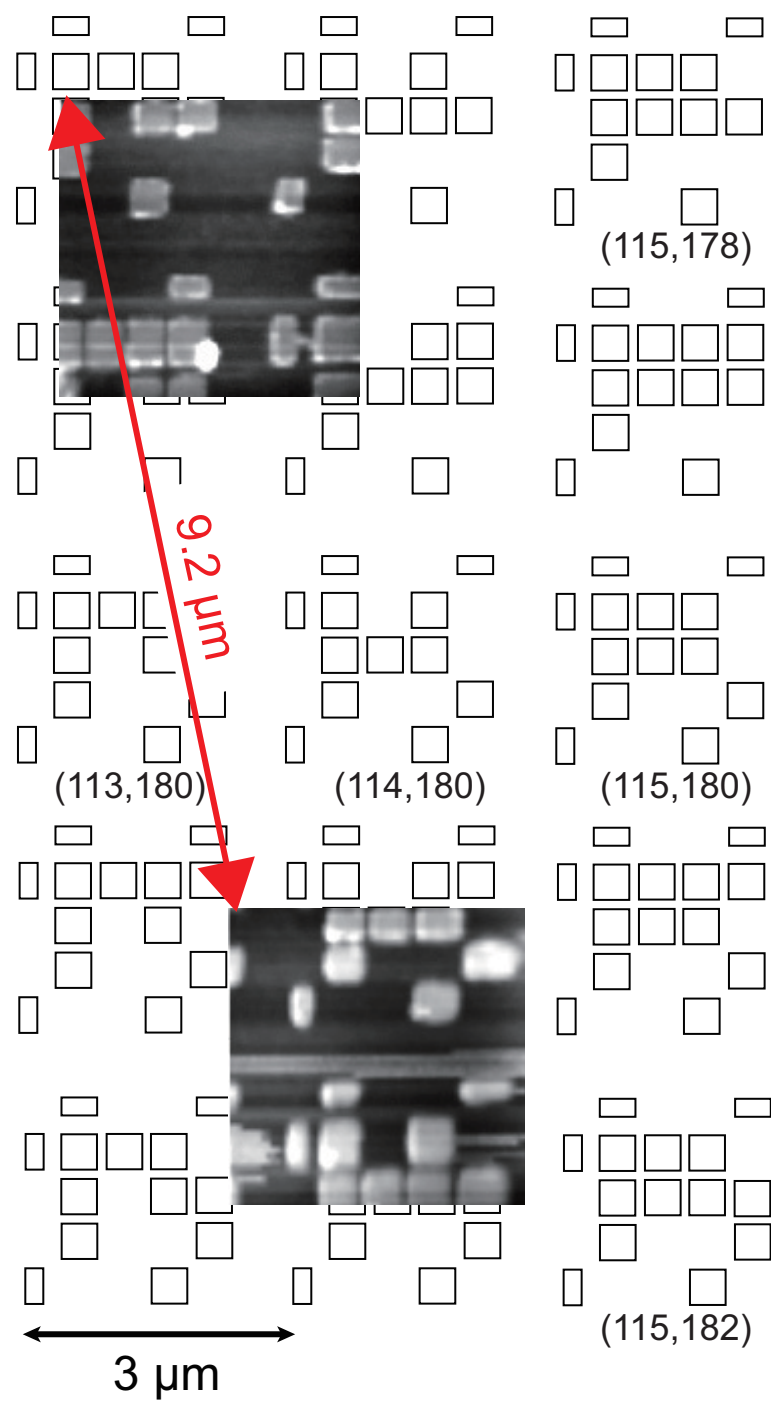


図 A.2: 2 つの PZT 薄膜カンチレバーで取得した同時 AFM 像とその位置関係

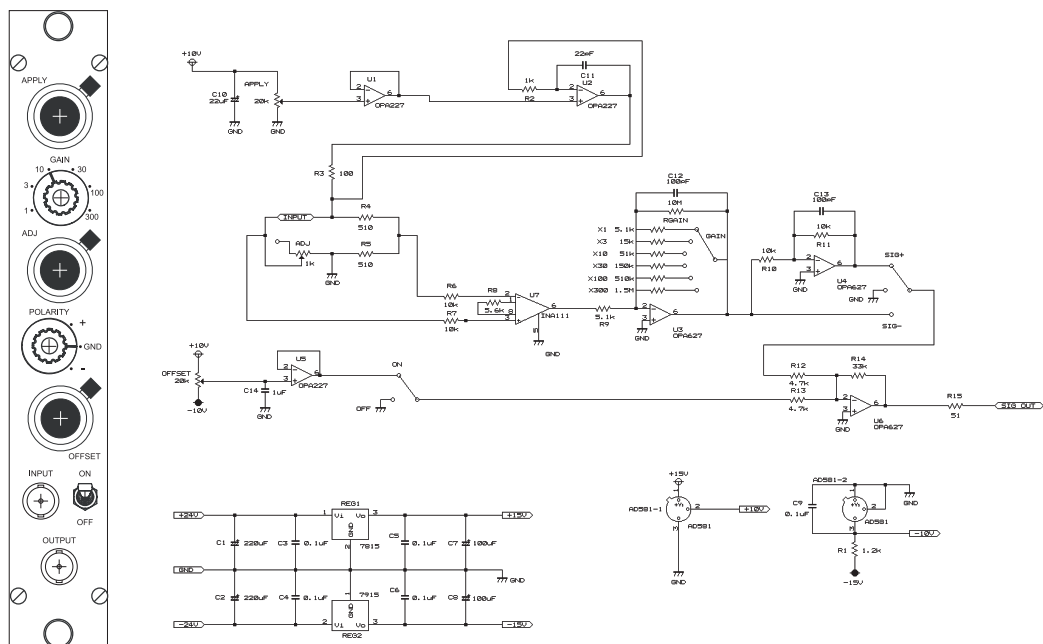


図 A.3: ピエゾ抵抗カンチレバー変位検出回路のフロントパネルおよび回路図

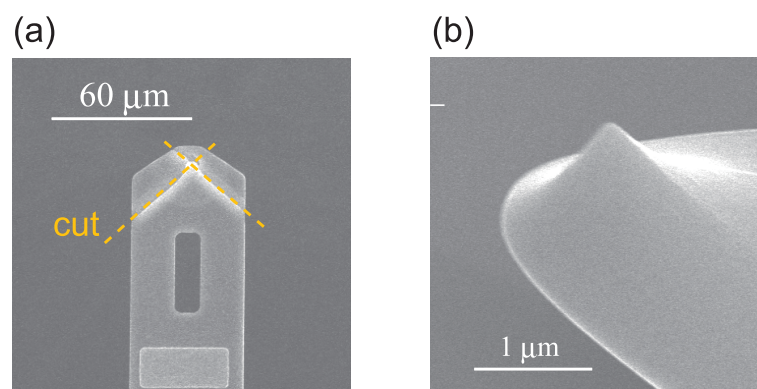


図 A.4: ピエゾ抵抗カンチレバーのSEM 像: FIB により加工した部分 (a), 加工後のプローブ先端 (b)

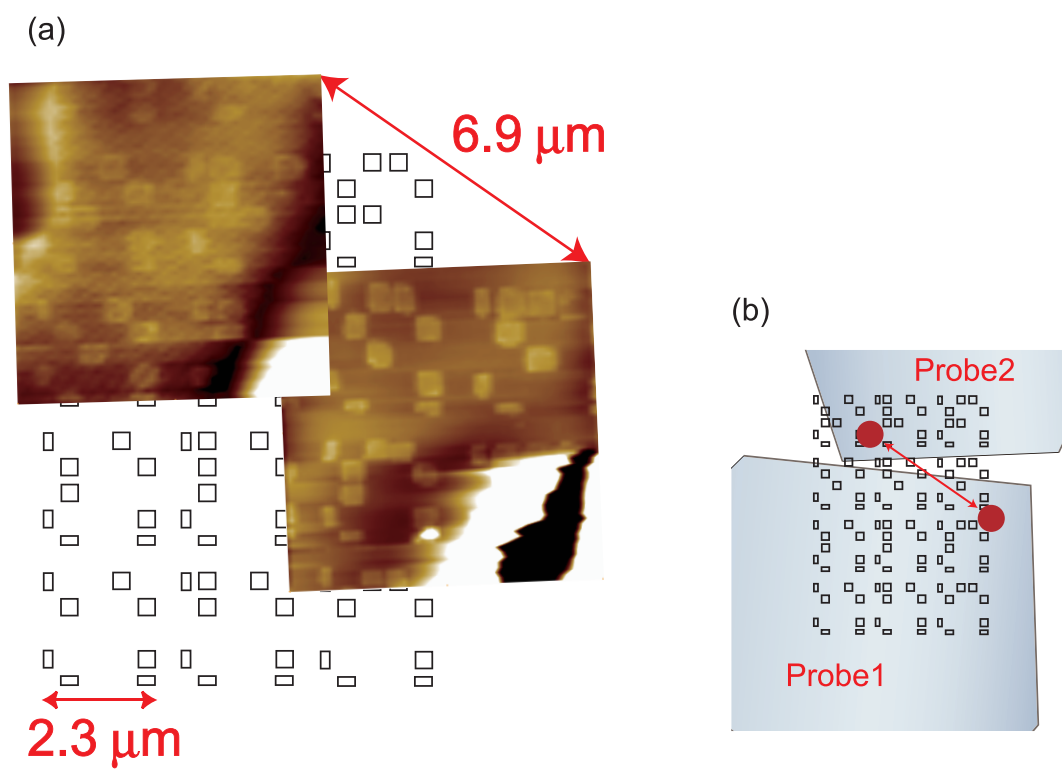


図 A.5: 2つのpiezo抵抗カンチレバーで取得した同時 AFM 像 (a) とプローブの位置関係 (b); 赤丸は探針位置

PZT 薄膜カンチレバーと同様、2つの探針先端同士を接近させるためにカンチレバー先端を FIB 装置を使って切断した。加工位置と加工後の探針の SEM 像を図 A.4 に示す。

加工後の2つのpiezo抵抗カンチレバーで取得した同時 AFM 像を図 A.5(a) に示す。一部の領域で表面形状が得られていないが、座標パターンを読み取ることができ、2探針間の距離が  $6.9\ \mu\text{m}$  であることが分かった。互いの AFM 像が部分的に重なる領域まで接近できた一方、これ以上の接近は不可能であった。原因は PZT 薄膜カンチレバーと同様に、探針先端が最前方にないこと、効率のよい方向から接近ができておらず、カンチレバー側面同士で接触していることが考えられる。図 A.5(b) に最小探針距離から想像できる2探針の位置関係を示した。このような結果から、探針先端が曲率半径で決定される最小距離まで近づくためには、カンチレバーの軸が一直線上に、数十 nm スケールの精度で並ぶ必要があることが分かる。再現性良くそのような状態で最接近させるためには、探針同士の相互作用を用いた「探針 - 探針オートアプローチ」システムの開発が必要である。

PZT 薄膜カンチレバー、piezo抵抗カンチレバーの結果から、探針先端のダメージを抑えた上で、探針をプローブの最先端へ配置する加工は容易ではないことが分かった。また、加工には1本あたり3時間程度の時間が必要で、実用とするには効率が悪い。

## 付 録 B DP-AFM によるマニピュレーションと観察

第 5 章では、DP-AFM による電気計測を応用例として示したが、探針によるナノ構造の加工/操作と観察の分担という利用も応用のひとつとして考えられる。ここでは、図 B.1 に模式図で示すように、探針による Au ナノロッドの拾い上げとその前後の基板を観察した例を報告する。

図 B.2(a)(b) は熱酸化膜つき Si 基板上に Au ナノロッドを分散させた 5.3 節と同様の試料を、それぞれ Probe1 と Probe2 で観察した AFM 像である。プローブには、Au/Cr コートを施した ATEC-FM を用い、真空下で観察した。図 B.2(a) はフィードバック制御の発振が起こっており、図 B.2(b) は探針先端の状態の悪さから Au ナノロッドが複数あるように観察されているが、それぞれ同一のひとつの Au ナノロッドを観察したものである。図 B.2(a)(b) の AFM 像を取得した後、両カンチレバーの振動が不安定化し、その後 Probe1 は図 B.2(c) のように形状観察が不可能となった。一方、Probe2 で得た AFM 像図 B.2(d) では図 B.2(b) で観察されていた Au ナノロッドが消失していることが分かる。続いて Probe1 を取り外し、その先端を SEM 観察した結果が図 B.3 である。探針先端に Au ナノロッドが付着しており、消失した Au ナノロッドは Probe2 によって拾い上げられていたことが分かる。

本章の結果は 5.3 節の Au ナノロッドの抵抗計測の過程で偶発的に得られたものであり、現状で拾い上げやリリースの制御などは不可能であるが、シングルプローブ AFM ではこのような場合、図 B.2(d) のような、拾い上げ後の基板の観察は不可能であり、2 つの探針をマニピュレーション探針、観察探針として使い分ける連携動作応用の可能性を示すものである。

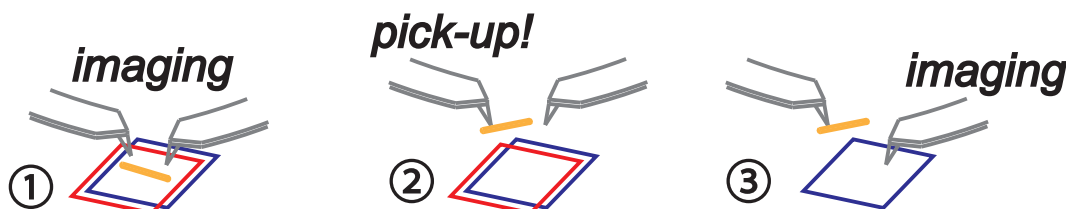


図 B.1: DP-AFM によるマニピュレーションと観察動作のイメージ図



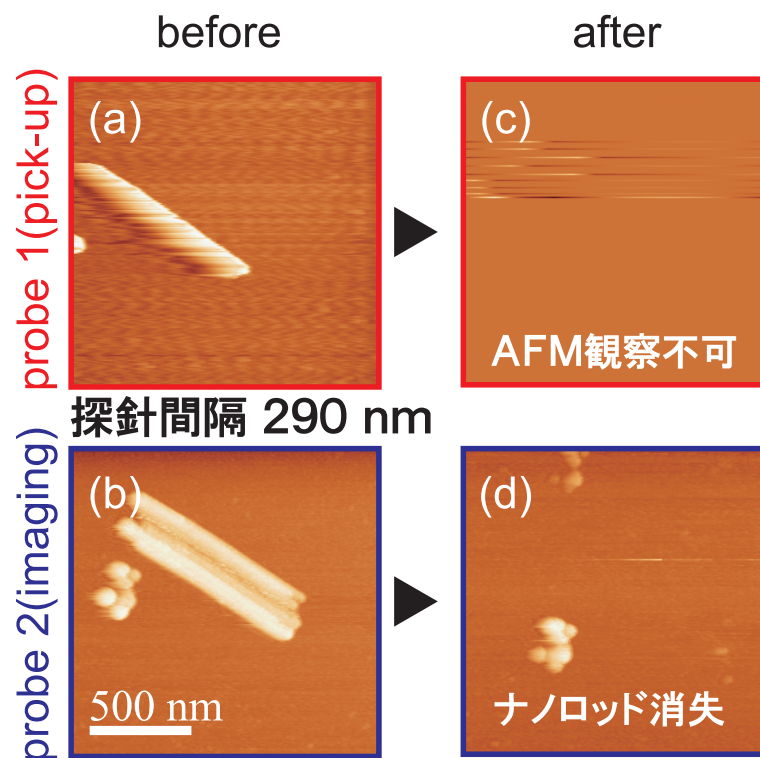


図 B.2: Probe1, Probe2 でナノロッドの拾い上げ前に得た AFM 像 (a)(b) および拾い上げ後の AFM 像 (c)(d)

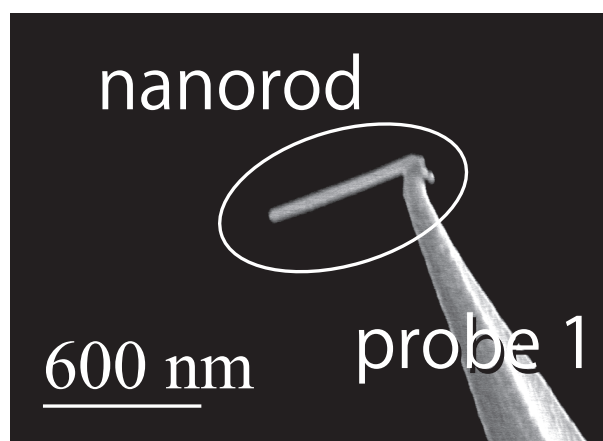


図 B.3: Au ナノロッドを拾い上げた探針先端の SEM 像

## 参考文献

- [1] R. H. Dennard, F. H. Gaenssle, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. Leblanc: *IEEE Journal of Solid-State Circuits* **SC 9** (1974) 256.
- [2] インテル株式会社: <http://www.intel.com/jp/intel/pr/press2008/081210.htm>.
- [3] R. Feynman: *The Pleasure of Finding Things Out* (Penguin Books, New York, 1999).
- [4] A. Aviram and M. A. Ratner: *Chemical Physics Letters* **29** (1974) 277.
- [5] T. Osa and M. Fujihira: *Nature* **264** (1976) 349.
- [6] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram: *Nature* **408** (2000) 541.
- [7] M. Nakaya, S. Tsukamoto, Y. Kuwahara, M. Aono and T. Nakayama: *Advanced Materials* **22** (2010) 1622.
- [8] 和田恭雄, 山田啓文, 松重和美: *応用物理* **70** (2001) 1395.
- [9] M. Pope, P. Magnante and H. P. Kallmann: *Journal of Chemical Physics* **38** (1963) 2042.
- [10] C. W. Tang and S. A. Vanslyke: *Applied Physics Letters* **51** (1987) 913.
- [11] 日立ハイテック: [http://www.hitachi-hitec.com/science/fe\\_sem/s5500.html](http://www.hitachi-hitec.com/science/fe_sem/s5500.html).
- [12] S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu and T. Torimoto: *Chemistry Letters* **35** (2006) 600.
- [13] S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama and Y. Ikuhara: *Applied Physics Express* **3** (2010) 116603.
- [14] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: *Physical Review Letters* **49** (1982) 57.
- [15] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber: *Physical Review Letters* **56** (1986) 930.

- [16] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Applied Physics Letters* **87** (2005) 034101.
- [17] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth and G. Meyer: *Science* **325** (2009) 1110.
- [18] M. Radmacher, R. W. Tillmann and H. E. Gaub: *Biophysical Journal* **64** (1993) 735.
- [19] O. Chaudhuri, S. H. Parekh, W. A. Lam and D. A. Fletcher: *Nature Methods* **6** (2009) 383.
- [20] A. Meister, M. Gabi, P. Behr, P. Studer, J. Vörös, P. Niedermann, J. Bitterli, J. Polesel-Maris, M. Liley, H. Heinzelmann and T. Zambelli: *Nano Letters* **9** (2009) 2501.
- [21] N. Kodera, D. Yamamoto, R. Ishikawa and T. Ando: *Nature* **468** (2010) 72.
- [22] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle and H. K. Wickramasinghe: *Applied Physics Letters* **58** (1991) 2921.
- [23] Y. Martin and H. K. Wickramasinghe: *Applied Physics Letters* **50** (1987) 1455.
- [24] G. Meyer and N. M. Amer: *Applied Physics Letters* **57** (1990) 2089.
- [25] K. Franke, J. Besold, W. Haessler and C. Seegebarth: *Surface Science* **302** (1994) L283.
- [26] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong and C. A. Mirkin: *Science* **283** (1999) 661.
- [27] K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Langmuir* **23** (2007) 4740.
- [28] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez and S. Morita: *Science* **322** (2008) 413.
- [29] J. J. Kolodziej, M. Goryl, J. Konior, F. Krok and M. Szymonski: *Nanotechnology* **18** (2007) 135302.
- [30] D. G. Xu, G. D. Watt, J. N. Harb and R. C. Davis: *Nano Letters* **5** (2005) 571.
- [31] Y. Kim, Y. M. Oh, J. Y. Park and S. J. Kahng: *Nanotechnology* **18** (2007) 4.
- [32] G. T. Charras and M. A. Horton: *Biophysical Journal* **82** (2002) 2970.

- [33] G. Binnig and H. Rohrer: *Surface Science* **126** (1983) 236.
- [34] E. Meyer, H. J. Hug and R. Bennewitz: *Scanning Probe Microscopy* (Springer, Berlin, 2004).
- [35] Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe: *Journal of Applied Physics* **61** (1987) 4723.
- [36] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: *Journal of Applied Physics* **69** (1991) 668.
- [37] K. Kobayashi: *Applications of Scanning Probe Methods to Surface Investigations on Ultrathin Organic Films*: Ph.D. thesis. Kyoto University (2000).
- [38] 宮戸祐治: 走査型プローブ顕微鏡を用いたカーボンナノチューブの電位評価に関する研究: 博士論文, 京都大学 (2007).
- [39] B. Bhushan and S. Kawata: *Applied Scanning Probe Methods* (Springer, Berlin, 2007) Vol. VI.
- [40] 一井崇: 周波数変調方式ダイナミックフォース顕微鏡を用いた有機超薄膜の分子スケール構造・物性評価に関する研究: 博士論文, 京都大学 (2006).
- [41] A. Fernandez, P. J. Bedrossian, S. L. Baker, S. P. Vernon and D. R. Kania: *IEEE Transactions on Magnetics* **32** (1996) 4472.
- [42] J. B. D. Green, M. T. McDermott, M. D. Porter and L. M. Siperko: *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 10960.
- [43] T. Nakagawa and M. Soga: *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997) 5226.
- [44] L. J. Klein, C. Dubourdieu, M. M. Frank, J. Hoffman, J. W. Reiner and C. H. Ahn: *Journal of Vacuum Science & Technology B* **28** (2010) C5A20.
- [45] G. Meyer and N. M. Amer: *Applied Physics Letters* **53** (1988) 1045.
- [46] M. Tortorese, R. C. Barrett and C. F. Quate: *Applied Physics Letters* **62** (1993) 834.
- [47] F. J. Giessibl: *Applied Physics Letters* **76** (2000) 1470.
- [48] S. Watanabe and T. Fujii: *Review of Scientific Instruments* **67** (1996) 3898.
- [49] 佐藤宣夫: PZT 薄膜カンチレバーを用いた多機能走査プローブ顕微鏡の開発およびその応用に関する研究: 博士論文, 京都大学 (2003).

- [50] T. Igarashi, T. Ujihara and T. Takahashi: *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006) 2128.
- [51] M. Takihara, T. Igarashi, T. Ujihara and T. Takahashi: *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007) 5548.
- [52] T. Yajima, H. Tanaka, T. Matsumoto, Y. Otsuka, Y. Sugawara and T. Ogawa: *Nanotechnology* **18** (2007) 095501.
- [53] T. Nishio, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Applied Physics Letters* **92** (2008) 063117.
- [54] S. Ohkouchi, Y. Nakamura, H. Nakamura and M. Asakawa: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 5777.
- [55] S. Tsukamoto, B. Siu and N. Nakagiri: *Review of Scientific Instruments* **62** (1991) 1767.
- [56] S. Hasegawa: *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **4** (1999) 429.
- [57] I. Shiraki, T. Nagao, S. Hasegawa, C. L. Petersen, P. Bøggild, T. M. Hansen and F. Hansen: *Surface Review & Letters* **7** (2000) 533.
- [58] M. Bale and R. E. Palmer: *Journal of Vacuum Science & Technology B* **20** (2002) 364.
- [59] T. Tanikawa, K. Yoo, I. Matsuda, S. Hasegawa and Y. Hasegawa: *Physical Review B* **68** (2003) 113303.
- [60] J. W. Wells, J. F. Kallehauge and P. Hofmann: *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007) 176008.
- [61] D. H. Petersen, O. Hansen, T. M. Hansen, P. R. E. Petersen and P. Bøggild: *Microelectronic Engineering* (2008) 1092.
- [62] M. Wilms, J. Conrad, K. Vasilev, M. Kreiter and G. Wegner: *Applied Surface Science* **238** (2004) 490.
- [63] W. Yi, I. Kaya, I. B. Altfeder, I. Appelbaum, D. M. Chen and V. Narayanamurti: *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 063711.
- [64] P. Jaschinsky, P. Coenen, G. Pirug and B. Voigtländer: *Review of Scientific Instruments* **77** (2006) 093701.

- [65] P. Jaschinsky, J. Wensorra, M. I. Lepsa, J. Mysliveček and B. Voigtländer: *Journal of Applied Physics* **104** (2008) 094307.
- [66] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao and S. Hasegawa: *Surface Science* **493** (2001) 633.
- [67] J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono and T. Hara: *Applied Physics Letters* **82** (2003) 595.
- [68] Y. Kajihara, T. Hihara, K. Sumiyama and S. Motojima: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 6867.
- [69] O. Guise, H. Marbach, J. T. Yates, M. C. Jung, J. Levy and J. Ahner: *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 045107.
- [70] M. Ishikawa, M. Yoshimura and K. Ueda: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 1502.
- [71] R. Hobara, N. Nagamura, S. Hasegawa, I. Matsuda, Y. Yamamoto, Y. Miyatake and T. Nagamura: *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) 053705.
- [72] A. Bannani, C. A. Bobisch and R. Möller: *Review of Scientific Instruments* **79** (2008) 083704.
- [73] C. L. Petersen, F. Grey, I. Shiraki and S. Hasegawa: *Applied Physics Letters* **77** (2000) 3782.
- [74] S. Hasegawa, N. Sato, I. Shiraki, C. L. Petersen, P. Bøggild, T. M. Hansen, T. Nagao and F. Grey: *Japanese Journal of Applied Physics* **39** (2000) 3815.
- [75] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe and R. Hobara: *Current Applied Physics* **2** (2002) 465.
- [76] S. Hasegawa and F. Grey: *Surface Science* **500** (2002) 84.
- [77] S. Hasegawa, I. Shiraki, T. Tanikawa, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Bøggild and F. Grey: *Journal of Physics: Condensed Matter* **14** (2002) 8379.
- [78] T. M. Hansen, K. Stokbro, O. Hansen, T. Hassenkam, I. Shiraki, S. Hasegawa and P. Bøggild: *Review of Scientific Instruments* **74** (2003) 3701.
- [79] T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori and S. Hasegawa: *Physical Review Letters* **91** (2003) 036805.



- [80] I. Matsuda, M. Ueno, T. Hirahara, R. Hobara, H. Morikawa, C. H. Liu and S. Hasegawa: *Physical Review Letters* **93** (2004) 236801.
- [81] H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, T. Kanagawa, S. Hasegawa, J. Okabayashi, S. Toyoda, M. Oshima and K. Ono: *Physical Review B* **70** (2004) 113404.
- [82] J. W. Wells, J. F. Kallehauge, T. M. Hansen and P. Hofmann: *Physical Review Letters* **97** (2006) 206803.
- [83] O. Kubo, Y. Shingaya, M. Nakaya, M. Aono and T. Nakayama: *Applied Physics Letters* **88** (2006) 254101.
- [84] H. Okino, I. Matsuda, S. Yamazaki, R. Hobara and S. Hasegawa: *Physical Review B* **76** (2007) 035424.
- [85] H. Okino, I. Matsuda, R. Hobara, S. Hasegawa, Y. Kim and G. Lee: *Physical Review B* **76** (2007) 195418.
- [86] W. R. Clarke, X. J. Zhou, A. Fuhrer, C. Polley, D. L. Thompson, T. C. G. Reusch and M. Y. Simmons: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40** (2008) 2131.
- [87] J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking, R. G. Ulbrich, C. A. Bobisch, B. Weyers, A. Bannani, E. Zubkov, A. M. Bernhart, M. R. Kaspers and R. Möller: *Nano Letters* **9** (2009) 1588.
- [88] T. Hirahara, T. Komorida, Y. Gu, F. Nakamura, H. Idzuchi, H. Morikawa and S. Hasegawa: *Physical Review B* **80** (2009) 7.
- [89] S. Yoshimoto, Y. Murata, R. Hobara, I. Matsuda, M. Kishida, H. Konishi, T. Ikuno, D. Maeda, T. Yasuda, S. i. Honda, H. Okado, K. Oura, M. Katayama and S. Hasegawa: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) L1563.
- [90] H. Okino, I. Matsuda, R. Hobara, Y. Hosomura, S. Hasegawa and P. A. Bennett: *Applied Physics Letters* **86** (2005) 233108.
- [91] X. Lin, X. B. He, T. Z. Yang, W. Guo, D. X. Shi, H. J. Gao, D. D. D. Ma, S. T. Lee, F. Liu and X. C. Xie: *Applied Physics Letters* **89** (2006) 043103.
- [92] T.-H. Kim, Z. Wang, J. F. Wendelken, H. H. Weitering, W. Li and A.-P. Li: *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) 123701.
- [93] X. Lin, X. B. He, J. L. Lu, L. Gao, Q. Huan, Z. T. Deng, Z. H. Cheng, D. X. Shi and H. J. Gao: *Surface and Interface Analysis* **38** (2006) 1096.

- [94] A. S. Walton, C. S. Allen, K. Critchley, M. Ł. Górzny, J. E. McKendry, R. M. D. Brydson, B. J. Hickey and S. D. Evans: *Nanotechnology* **18** (2007) 6.
- [95] S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S. i. Honda, M. Katayama and S. Hasegawa: *Nano Letters* **7** (2007) 956.
- [96] N. Parikh, J. Allen and R. S. Yassar: *Journal of Power Sources* **193** (2009) 766.
- [97] Y. Kitaoka, T. Tono, S. Yoshimoto, T. Hirahara, S. Hasegawa and T. Ohba: *Applied Physics Letters* **95** (2009) 052110.
- [98] M. R. Kaspers, A. M. Bernhart, F. J. M. z. Heringdorf, G. Dumpich and R. Möller: *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 6.
- [99] K. Takami, M. Akai-Kasayai, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) L120.
- [100] D. K. Lim, O. Kubo, Y. Shingaya, T. Nakayama, Y. H. Kim, J. Y. Lee, M. Aono, H. Lee, D. Lee and S. Kim: *Applied Physics Letters* **92** (2008) 203114.
- [101] H. Okamoto and D. Chen: *Journal of Vacuum Science & Technology A* **19** (2001) 1822.
- [102] H. Grube, B. C. Harrison, J. Jia and J. J. Boland: *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 4388.
- [103] A. Matsui and Y. Shigeta: *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) 3.
- [104] H. Okamoto and D. Chen: *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 4398.
- [105] J. F. Xu, P. M. Thibado and Z. Ding: *Review of Scientific Instruments* **77** (2006) 093703.
- [106] S. Higuchi, H. Kuramochi, O. Laurent, T. Komatsubara, S. Machida, M. Aono, K. Obori and T. Nakayama: *Review of Scientific Instruments* **81** (2010) 073706.
- [107] P. Vettiger, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, U. Dürig, W. Häberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer and G. Binnig: *Microelectronic Engineering* **46** (1999) 11.
- [108] M. Lutwyche, C. Andreoli, G. Binnig, J. Brugger, U. Drechsler, W. H. a. berle, H. Rohrer, H. Rothuizen, P. Vettiger, G. Yaralioglu and C. Quate: *Sensors and Actuators A: Physical* **73** (1999) 89.

- [109] P. Bøggild, F. Grey, T. Hassenkam, D. R. Greve and T. Bjornholm: *Advanced Materials* **12** (2000) 947.
- [110] P. Bøggild, T. M. Hansen, O. Kuhn, F. Grey, T. Junno and L. Montelius: *Review of Scientific Instruments* **71** (2000) 2781.
- [111] T. Ondarcuhu, L. Nicu, S. Cholet, C. Bergaud, S. Gerdes and C. Joachim: *Review of Scientific Instruments* **71** (2000) 2087.
- [112] S. H. Hong and C. A. Mirkin: *Science* **288** (2000) 1808.
- [113] C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Bøggild, A. Boisen, O. Hansen, T. Hassenkam and F. Grey: *Sensors and Actuators A: Physical* **96** (2002) 53.
- [114] D. Bullen, X. F. Wang, J. Zou, S. W. Chung, C. A. Mirkin and C. Liu: *Journal of Microelectromechanical Systems* **13** (2004) 594.
- [115] R. Lin, P. Bøggild and O. Hansen: *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 2895.
- [116] Y. Ahn, T. Ono and M. Esashi: *Journal of Micromechanics and Microengineering* **15** (2005) 1224.
- [117] R. J. Fasching, Y. Tao and F. B. Prinz: *Sensors and Actuators B: Chemical* **108** (2005) 964.
- [118] S. Keller, S. Mouaziz, G. Boero and J. Brugger: *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 125102.
- [119] D. Bullen and C. Liu: *Sensors and Actuators A: Physical* **125** (2006) 504.
- [120] H. Koyama, F. Oohira, M. Hosogi, G. Hashiguchi and T. Hamada: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **13** (2007) 415.
- [121] M. Nagase, H. Takahashi, Y. Shirakawabe and H. Namatsu: *Japanese Journal of Applied Physics* **42** (2003) 4856.
- [122] M. Nagase, K. Nakamatsu, S. Matsui and H. Namatsu: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 5409.
- [123] M. Nagase, K. Nakamatsu, S. Matsui, H. Namatsu and H. Yamaguchi: *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006) 2009.
- [124] M. Nagase and H. Yamaguchi: *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007) 5639.

- [125] M. Nagase, H. Hibino, H. Kageshima and H. Yamaguchi: *Nanotechnology* **19** (2008) 6.
- [126] S. C. Minne, J. D. Adams, G. Yaralioglu, S. R. Manalis, A. Atalar and C. F. Quate: *Applied Physics Letters* **73** (1998) 1742.
- [127] M. B. Ali, T. Ondarçuhu, M. Brust and C. Joachim: *Langmuir* **18** (2002) 872.
- [128] H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu and M. Shimizu: *Applied Physics Letters* **78** (2001) 2928.
- [129] T. Shigematsu, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe and M. Shimizu: *Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 4245.
- [130] K. Shimotani, T. Shigematsu, C. Manabe, H. Watanabe and M. Shimizu: *Journal of Chemical Physics* **118** (2003) 8016.
- [131] Nanonics Imaging Ltd.: <http://www.nanonics.co.il/>.
- [132] 株式会社生体分子計測研究所: <http://www.ribm.co.jp/>.
- [133] F. Iwata, Y. Mizuguchi, K. Ozawa and T. Ushiki: *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 08LB14.
- [134] H. Xie, D. S. Haliyo and S. Régnier: *Nanotechnology* **20** (2009) 215301.
- [135] H. Xie and S. Régnier: *Review of Scientific Instruments* **81** (2010) 035112.
- [136] Zyvex Instruments: <http://www.zyvex.com/>.
- [137] MultiProbe Inc.: <http://www.multiprobe.com/>.
- [138] N. Kin, K. Takai and K. Honda: *Japanese Journal of Applied Physics* **47** (2008) 4638.
- [139] SPECS Surface Nano Analysis GmbH: <http://www.specs.de/>.
- [140] 西村活人: デュアルプローブ近接場光学顕微鏡の探針制御技術の開発: 修士論文, 京都大学 (2009).
- [141] W. Yashiro, I. Shiraki and K. Miki: *Review of Scientific Instruments* **74** (2003) 2722.
- [142] 長谷川修司, 吉本真也, 保原麗: *固体物理* **42** (2007) 757.

- [143] Y. Murata, S. Yoshimoto, M. Kishida, D. Maeda, T. Yasuda, T. Ikuno, S. i. Honda, H. Okado, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, K. Oura and M. Katayama: *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 5336.
- [144] H. Konishi, Y. Murata, W. Wongwiriyan, M. Kishida, K. Tomita, K. Motoyoshi, S. Honda, M. Katayama, S. Yoshimoto, K. Kubo, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, M. Yoshimura, J. G. Lee and H. Mori: *Review of Scientific Instruments* **78** (2007) 013703.
- [145] J. E. McKendry, C. S. Allen, K. Critchley, M. L. Gorzny, A. S. Walton and S. D. Evans: *Nanotechnology* **19** (2008) 5.
- [146] R. Dana, I. Kirushev, P. D. Tran, P. Doppelt and Y. Manassen: *Israel Journal of Chemistry* **48** (2008) 87.
- [147] T. Gramespacher and M. Büttiker: *Physical Review Letters* **81** (1998) 2763.
- [148] Q. Niu, M. C. Chang and C. K. Shih: *Physical Review B* **51** (1995) 5502.
- [149] J. Buker and G. Kirczenow: *Physical Review B* **72** (2005) 205338.
- [150] R. Suzuki, M. Noda, T. Tada and S. Watanabe: *Japanese Journal of Applied Physics* **45** (2006) 2136.
- [151] J. W. Wells, J. F. Kallehauge and P. Hofmann: *Surface Science* **602** (2008) 1742.
- [152] T. Nakanishi and T. Ando: *Journal of the Physical Society of Japan* **77** (2008) 024703.
- [153] S. Thorsteinsson, F. Wang, D. H. Petersen, T. M. Hansen, D. Kjaer, R. Lin, J. Y. Kim, P. F. Nielsen and O. Hansen: *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) 053902.
- [154] T. Nakanishi and T. Ando: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42** (2010) 726.
- [155] J. E. Sader, J. W. M. Chon and P. Mulvaney: *Review of Scientific Instruments* **70** (1999) 3967.
- [156] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan and A. J. Melmed: *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 980.
- [157] W. H. J. Rensen, N. F. van Hulst, A. G. T. Ruiter and P. E. West: *Applied Physics Letters* **75** (1999) 1640.

- [158] W. Clauss, J. Zhang, D. J. Bergeron and A. T. Johnson: *Journal of Vacuum Science & Technology B* **17** (1999) 1309.
- [159] A. Kaneta, T. Hashimoto, K. Nishimura, M. Funato and Y. Kawakami: *Applied Physics Express* **3** (2010) 102102.
- [160] D. Rugar, H. J. Mamin and P. Guethner: *Applied Physics Letters* **55** (1989) 2588.
- [161] 森本高史: 特願平 7-46242 (1996).
- [162] Asylum Research: <http://www.asylumresearch.com/Products/Cypher/Cypher.shtml>.
- [163] P. H. Puech, K. Poole, D. Knebel and D. J. Muller: *Ultramicroscopy* **106** (2006) 637.
- [164] 井澤實編著: 精密位置決め技術 : その設計テクニック (工業調査会, 東京, 1989).
- [165] K. Uchino and J. R. Giniewicz: マイクロメカトロニクス (森北出版, 東京, 2007); 内野研二, 石井孝明 共訳.
- [166] G. Shirane and A. Takeda: *Journal of the Physical Society of Japan* **7** (1952) 5.
- [167] G. Shirane, K. Suzuki and A. Takeda: *Journal of the Physical Society of Japan* **7** (1952) 12.
- [168] G. Shirane and K. Suzuki: *Journal of the Physical Society of Japan* **7** (1952) 333.
- [169] 宮沢信太郎, 栗村直監修: 分極反転デバイスの基礎と応用 光・電子デバイスの新基軸を開く材料テクノロジー (オプトロニクス社, 東京, 2005).
- [170] G. Binnig and D. P. E. Smith: *Review of Scientific Instruments* **57** (1986) 1688.
- [171] J. Kwon, J. Hong, Y. S. Kim, D. Y. Lee, K. Lee, S. m. Lee and S. i. Park: *Review of Scientific Instruments* **74** (2003) 4378.
- [172] C. J. Chen: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, 1993).
- [173] 樋口俊郎, 渡辺正浩, 工藤謙一: 精密工学会誌 **54** (1988) 2107.
- [174] K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Review of Scientific Instruments* **72** (2001) 4383.

- [175] A. Arimoto and M. Ojima: *Applied Optics* **23** (1984) 2913.
- [176] A. Arimoto, M. Ojima, N. Chinone, A. Oishi, T. Gotoh and N. Ohnuki: *Applied Optics* **25** (1986) 1398.
- [177] M. Ojima, A. Arimoto, N. Chinone, T. Gotoh and K. Aiki: *Applied Optics* **25** (1986) 1404.
- [178] R. Kassies, K. O. van der Werf, M. L. Bennink and C. Otto: *Review of Scientific Instruments* **75** (2004) 689.
- [179] T. Fukuma, M. Kimura, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Review of Scientific Instruments* **76** (2005) 053704.
- [180] NANOSENSORS TM: <http://www.nanosensors.com/>.
- [181] Y. Okawa and M. Aono: *Journal of Chemical Physics* **115** (2001) 2317.
- [182] K. O. Vanderwerf, C. A. J. Putman, B. G. Degrooth, F. B. Segerink, E. H. Schipper, N. F. Vanhulst and J. Greve: *Review of Scientific Instruments* **64** (1993) 2892.
- [183] C. R. Kagan, A. Afzali and T. O. Graham: *Applied Physics Letters* **86** (2005) 3.
- [184] O. D. Jurchescu, J. Baas and T. T. M. Palstra: *Applied Physics Letters* **87** (2005) 3.
- [185] W. Y. Chou, Y. S. Mai, H. L. Cheng, C. Y. Yeh, C. W. Kuo, F. C. Tang, D. Y. Shu, T. R. Yew and T. C. Wen: *Organic Electronics* **7** (2006) 445.
- [186] K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Nanotechnology* **18** (2007) 6.
- [187] 吉野勝美監修: ナノ・IT時代の分子機能材料と素子開発 (株式会社エヌ・ティー・エス, 東京, 2004).
- [188] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Masearo: *IBM Journal of Research and Development* **45** (2001) 11.
- [189] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant: *Advanced Materials* **14** (2002) 99.
- [190] N. Umeda, S. Ishizaki and H. Uwai: *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9** (1991) 1318.



- [191] G. C. Ratcliff, D. A. Erie and R. Superfine: *Applied Physics Letters* **72** (1998) 1911.
- [192] H. Asakawa and T. Fukuma: *Review of Scientific Instruments* **80** (2009) 3.
- [193] S. P. Jarvis, A. Oral, T. P. Weihs and J. B. Pethica: *Review of Scientific Instruments* **64** (1993) 3515.
- [194] V. Y. Yurov and A. N. Klimov: *Review of Scientific Instruments* **65** (1994) 1551.
- [195] M. Abe, Y. Sugimoto, T. Namikawa, K. Morita, N. Oyabu and S. Morita: *Applied Physics Letters* **90** (2007) 203103.
- [196] D. W. Pohl and R. Möller: *Review of Scientific Instruments* **59** (1988) 840.
- [197] M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance and S. Morita: *Applied Physics Letters* **87** (2005) 173503.
- [198] F. Fujimori, K. Shigeto, T. Hamano, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi and Y. Aoyagi: *Applied Physics Letters* **90** (2007) 193507.
- [199] G. Horowitz: *Journal of Materials Research* **19** (2004) 1946.
- [200] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J. J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson and A. Elschner: *Applied Physics Letters* **82** (2003) 70.
- [201] A. B. Chwang and C. D. Frisbie: *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000) 12202.
- [202] Y. W. Wang, H. L. Cheng, Y. K. Wang, T. H. Hu, J. C. Ho, C. C. Lee, T. F. Lei and C. F. Yeh: *Thin Solid Films* **467** (2004) 215.
- [203] E. Meyer, H. J. Hug and R. Bennewitz: *Scanning Probe Microscopy* (Springer, Berlin, 2004).
- [204] M. Kanari, M. Kunimoto, T. Wakamatsu and I. Ihara: *Thin Solid Films* **518** (2010) 2764.
- [205] D. Tahk, H. H. Lee and D. Y. Khang: *Macromolecules* **42** (2009) 7079.
- [206] 金原秀療: 新規有機薄膜作製法の開発と有機 FET 特性におけるナノ構造電極の形状依存性: 修士論文, 京都大学 (2005).
- [207] T. Li, J. W. Balk, P. P. Ruden, I. H. Campbell and D. L. Smith: *Journal of Applied Physics* **91** (2002) 4312.

- [208] M. Hirose, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 08LB10.
- [209] J. Park and J. S. Choi: *Synthetic Metals* **155** (2005) 657.
- [210] A. S. Siddiqui and E. G. Wilson: *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12** (1979) 4237.
- [211] Y. Tokura, Y. Oowaki, Y. Kaneko, T. Koda and T. Mitani: *Journal of the Physical Society of Japan* **53** (1984) 4054.
- [212] K. Takami, J. Mizuno, M. Akai-kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara: *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 16353.
- [213] C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R. H. Baughman and R. R. Chance: *Physical Review Letters* **36** (1976) 956.
- [214] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas and P. Durand: *The Journal of Chemical Physics* **75** (1981) 255.
- [215] J. J. Kopanski, M. Y. Afridi, S. Jeliakov, W. Jiang and T. R. Walker: *AIP Conference Proceedings* **931** (2007) 530.
- [216] Y. Niidome, S. Urakawa, M. Kawahara and S. Yamada: *Japanese Journal of Applied Physics* **42** (2003) 1749.
- [217] A. Ono, J. i. Kato and S. Kawata: *Physical Review Letters* **95** (2005) 267407.
- [218] R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. L. Letsinger and C. A. Mirkin: *Science* **277** (1997) 1078.
- [219] X. Liu, Q. Dai, L. Austin, J. Coutts, G. Knowles, J. Zou, H. Chen and Q. Huo: *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 2780.
- [220] N. R. Bieri, J. Chung, D. Poulikakos and C. P. Grigoropoulos: *Superlattices and Microstructures* **35** (2004) 437.
- [221] C. Durkan and M. E. Welland: *Physical Review B* **61** (2000) 14215.
- [222] A. Bietsch and B. Michel: *Applied Physics Letters* **80** (2002) 3346.
- [223] Y. Peng, T. Cullis and B. Inkson: *Applied Physics Letters* **93** (2008) 183112.
- [224] Y. Takenaka and H. Kitahata: *Chemical Physics Letters* **467** (2009) 327.

- [225] E. U. Condon and H. Odishaw: *Handbook of physics* (McGraw-Hill, 1958) 2nd ed., McGraw-Hill handbooks.
- [226] Olympus Corporation: <http://probe.olympus-global.com/en/en/specptE.html>.
- [227] Y. H. Kahng, J. Choi, B. C. Park, D. H. Kim, J. D. H. Choi, J. Lyou and S. J. Ahn: *Nanotechnology* **19** (2008) 195705.
- [228] H. H. Henrichsen, J. Kjelstrup-Hansen, D. Engstrøm, C. H. Clausen, P. Bøggild and H. G. Rubahn: *Organic Electronics* **8** (2007) 540.
- [229] I. H. Campbell, S. Rubin, T. A. Zawodzinski, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov and J. P. Ferraris: *Physical Review B* **54** (1996) 14321.
- [230] I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, D. L. Smith, N. N. Barashkov and J. P. Ferraris: *Applied Physics Letters* **71** (1997) 3528.
- [231] C. Gómez-Navarro, P. J. de Pablo and J. Gómez-Herrero: *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **17** (2006) 475.
- [232] P. E. Marszalek, W. J. Greenleaf, H. B. Li, A. F. Oberhauser and J. M. Fernandez: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97** (2000) 6282.
- [233] Y. Sugimoto, I. Yi, K. i. Morita, M. Abe and S. Morita: *Applied Physics Letters* **96** (2010) 263114.

# 研究業績

## 公表論文

- 1 N. Satoh, E. Tsunemi, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, K. Matsushige and H. Yamada: “Multi-probe atomic force microscopy using piezoelectric cantilevers”, *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007) 5543.
- 2 E. Tsunemi, N. Satoh, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Multi-probe atomic force microscopy with optical beam deflection method”, *Japanese Journal of Applied Physics* **46** (2007) 5636.
- 3 E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Visualization of anisotropic conductance in polydiacetylene crystal by dual-probe frequency-modulation atomic force microscopy/Kelvin-probe force microscopy”, *The Journal of Vacuum Science and Technology B* **28** (2010) C4D24.
- 4 M. Hirose, E. Tsunemi, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: “Investigations of local electrical properties of pentacene thin films by dual-probe atomic force microscopy”, *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 08LB10.
- 5 E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of dual-probe AFM system using optical beam deflection sensors with obliquely incident laser beams”, *Review of Scientific Instruments* (in press)

## 国際学会発表 (本人登壇分)

- (1) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of a multi-probe AFM system with self-sensing cantilevers” 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, P1-13, Kobe Japan (July, 2006)
- (2) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-probe atomic force microscope system

with self-sensing cantilevers” The 16th International Microscopy Congress, P4I\_59, Hokkaido Japan (September, 2006)

- (3) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-probe AFM with optical beam deflection method” 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, S4-55p, Atagawa Japan (December, 2006)
- (4) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-probe AFM with optical beam deflection method” 10th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, P16, Antalya Turkey (September, 2007)
- (5) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-probe AFM with optical beam deflection method” JST Joint International Symposium, CREST Workshop on Molecular Nano-Electronic Devices MNED, P11, Kyoto Japan (November, 2007)
- (6) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-probe AFM with optical beam deflection method” 2007 Material Research Society Fall Meeting, B11.15, Boston USA (November, 2007)
- (7) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of two-probe AFM with optical beam deflection method”, International Conference on Nanoscience + Technology 2008, SP-ThM11, Keystone USA (July, 2008)
- (8) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of two-probe frequency modulation AFM/KFM for nanometer-scale electrical measurement”, 11th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, We-1140, Madrid Spain (September, 2008)
- (9) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of two-probe AFM system with optical beam deflection method” GCOE on Photonics and Electronics Science and Engineering 1st Young Researchers International Symposium, SP3, Kyoto Japan, (October, 2008)
- (10) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Local electrical measurement of organic thin films with two-probe AFM/KFM” International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, 10p-p-76, Waseda Japan (November, 2008)

- (11) E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Visualization or anisotropic conductance in polydiacetylene crystal with two-probe AFM/KFM” GCOE 2nd International Symposium on Photonics and Electronics Science and Engineering, P33, Kyoto Japan (March, 2009)
- (12) E. Tsunemi, N. Satoh, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Visualization of anisotropic conductance in polydiacetylene crystal by two-probe FM-AFM/KFM” 12th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Fr-1000, New Haven US (August, 2009)
- (13) E. Tsunemi, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of dual-probe AFM using optical beam deflection sensors with vertically incident laser beams” 3rd GCOE International Symposium on Photonics and Electronics Science and Engineering, P-32, Kyoto Japan (March, 2010)
- (14) E. Tsunemi, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-environment dual-probe AFM system” 13th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, P2-2-6, Kanazawa Japan (August, 2010)
- (15) E. Tsunemi, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Development of multi-environment dual-probe AFM with optical beam deflection sensors” International Conference on Nanoscience and Technology, ASS/SS8-O-2, Beijing China (August, 2010)

## 国内学会発表 (本人登壇分)

- (1) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 渡辺俊二, 藤井透, 松重和美, 山田啓文: 「自己検出カンチレバーを用いたマルチプローブ AFM の開発とその基本性能」第 53 回応用物理学関係連合講演会, 26a-R-13, 武蔵工業大学 (2006 年 3 月)
- (2) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 渡辺俊二, 藤井透, 松重和美, 山田啓文: 「マルチプローブ AFM の開発およびプローブ間相互作用の検出」第 67 回応用物理学会学術講演会, 31p-Y-6, 立命館大学 (2006 年 8 月)
- (3) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 渡辺俊二, 藤井透, 松重和美, 山田啓文: 「マルチプローブ AFM の開発およびプローブ間相互作用の検出」第 44 回茅コンファレンス, P31, 裏磐梯ロイヤルホテル (2006 年 9 月)

- (4) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「光てこ法を用いたマルチプローブ AFM の開発」第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-SL-9, 青山学院大学 (2007 年 3 月)
- (5) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「光てこ法を用いたマルチプローブ AFM の開発」日本顕微鏡学会第 63 回学術講演会, SP20-C-1035, 朱鷺メッセ (2007 年 5 月)
- (6) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「光てこ法を用いたマルチプローブ AFM の開発 (2)」第 68 回応用物理学学会学術講演会, 7p-P15-20, 北海道工業大学 (2007 年 9 月)
- (7) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「マルチプローブ AFM/KFM を用いた有機薄膜の電気特性評価」第 55 回応用物理学関係連合講演会, 29p-Q-3, 日本大学 (2008 年 3 月)
- (8) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「マルチプローブ AFM/KFM を用いた有機薄膜の電気特性評価」日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会, P-102, 京都国際会館 (2008 年 5 月)
- (9) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「2 探針 AFM/KFM による有機半導体薄膜の電子物性評価」第 69 回応用物理学学会学術講演会, 5a-L-2, 中部大学 (2008 年 9 月)
- (10) 常見英加, 佐藤宣夫, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「斜入射光てこ法による 2 探針 AFM の開発」第 56 回応用物理学関係連合講演会, 31a-TE-8, 筑波大学 (2009 年 3 月)
- (11) 常見英加, 小林圭, 山田啓文, 松重和美: 「2 探針 AFM/KFM によるポリジアセチレン結晶の電気伝導異方性の可視化」第 70 回応用物理学学会学術講演会, 9a-L-6, 富山大学 (2009 年 9 月)
- (12) 常見英加, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「直上入射光てこ法を用いた 2 探針原子間力顕微鏡の開発」第 57 回応用物理学関係連合講演会, 20a-TR-11, 東海大学 (2010 年 3 月)
- (13) 常見英加, 大藪範昭, 小林圭, 松重和美, 山田啓文: 「直上入射光てこ法を用いた 2 探針原子間力顕微鏡の開発 (2)」第 71 回応用物理学学会学術講演会, 16a-P9-22, 長崎大学 (2010 年 9 月)



## 受賞

- (I) Eika Tsunemi: “Development of multi-probe AFM with optical beam deflection method” 2007 Materials Research Society Fall Meeting, Boston USA (November, 2007) Symposium B, Best Student Poster Award
- (II) 常見英加: 「2 探針原子間力顕微鏡による有機半導体薄膜の FET 特性計測」京都大学第 2 回融合ナノ基盤工学研究部門若手研究者交流会, 京都大学 (2009 年 6 月) 優秀賞
- (III) Eika Tsunemi: “Development of multi-environment dual-probe AFM system” 13th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Kanazawa Japan (August, 2010) The best student poster presentation
- (IV) Eika Tsunemi: “Development of multi-environment dual-probe AFM with optical beam deflection sensors” International Conference on Nanoscience and Technology, Beijing China (August, 2010) IUVSTA Elsevier student travel award
- (V) 常見英加: 「直上入射光てこ法を用いた 2 探針原子間力顕微鏡の開発 (2)」第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学 (2010 年 9 月) 講演奨励賞

# 謝辞

本研究は京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 教授 松重和美先生の御指導の下で行いました。先生には御多忙の中、様々な御支援、御助言を頂き、また産業界や世界に向けた広い視野を持つ大切さを教えて頂きました。大変感謝致しております。

また京都大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 教授 酒井明先生、ならびに京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 准教授 須田淳先生には副指導教官として折に触れて適切なご助言を頂き、また御審査を賜りましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 准教授 山田啓文先生には、研究に必要なあらゆる事柄と大変幅広い知識を御教授して頂くとともに、研究者として生きるに必要な技術、思いを養って頂き感謝の念に堪えません。また、常に激励を頂き、大きな励みとなりました。ここに深く感謝いたします。

京都大学 産官学連携本部 助教 小林圭先生には、常々ディスカッションに応じていただくとともに、研究に必要な技術に関して丁寧な御指導、御支援を賜りました。方針に迷うとき、先生のご助言によって深く客観的な考えに導かれました。日々のお力添えの中、多くを学ばせて頂いたこと、心より感謝致します。

京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 助教 野田啓先生には、日々暖かいお心配りを頂き、素晴らしい研究環境を整えて頂きました。また、有機材料の物性に関する知識から、貴重なご意見、御指摘を賜りました。厚く御礼申し上げます。

元京都大学大学院 工学研究科 電子工学専攻 助手 故 堀内俊壽先生にはその豊富な経験から、厳しい御指摘と暖かい励ましとを多く頂きました。この場を借りて、御礼申し上げます。

京都大学大学院 工学研究科 電気工学専攻 助教 佐藤宣夫先生には、はじめて研究の場に足を踏み込んだ折から、研究全般に渡り丁寧な御指導を頂くと共に、研究発表に際しての心構えなども多く学ばせて頂きました。また、常に励まし暖かく見守って下さり、大変感謝致しております。

株式会社ニコンの藤井透氏、渡辺俊二氏には、本研究で使用したPZT 薄膜カンチレバーを提供して頂き、また学会等でお会いする際にも貴重なご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

株式会社 堀場製作所の樋口誠司氏、小松原隆司氏にはコントローラを開発して頂き、実験に必要なプローブの表面処理も担って頂きました。その中で様々な要望に応じて下さり、多くのお力添えを賜りました。心より御礼申し上げます。

独立行政法人 理化学研究所 研究員 武仲能子氏には、測定対象試料として Au ナノ

ロッドを作製、提供して頂きました。さらに、実験の困難に突き当たった際には、多くの御助言、御支援を賜りました。誠に有難うございました。

SPECS 社 大藪範昭氏には松重研究室在籍の折、コントローラを開発して頂き、研究の推進に大きなお力添えを賜りました。日頃から励ましのお言葉も頂き、大変感謝しております。

京都・先端ナノテクネットワーク支援研究員の大村英治氏、松重研究室所属の博士研究員 宮戸祐治氏には、御多忙の中、本研究にとって大変有用な標準試料を作製して頂きました。また、日々の御指摘、御提案により多くの事を学ぶことができました。心より感謝致します。

松重研究室所属の博士研究員 木村邦子氏、韓智元氏、日本学術振興会研究員 Sadale Shivaji Babaso 氏、京都大学先端技術グローバルリーダー養成ユニット 改正清広氏には、折に触れ、深い知見と経験に基づく多くの御助言、激励を頂きました。ここに深く感謝し、御礼申し上げます。

ともに松重研究室で博士後期課程に在籍した、鈴木一博氏、細川義浩氏、梅田健一氏、服部真史氏、井戸慎一郎氏とは、互いに切磋琢磨し、大変充実した研究室生活を送ることができました。御礼申し上げます。

松重研究室に在籍した修士課程、学部4回生の皆さまとは楽しい研究生生活をともにすることができました。また、研究に関しても度々議論をさせていただき、大変参考になりました。有難うございました。修士課程2回生の広瀬政晴氏とは、関連した研究を行う中で多くの議論を重ねました。また、悩みを共有し、互いに助け合えたのは大変心強いことでした。大変感謝致しております。有難うございました。修士課程1回生の若月雄介氏、大橋泰洋氏には、有機薄膜試料を作製し、提供して頂きました。また、実験方法や考察への助言も大変有益なものでした。御礼申し上げます。

秘書の林田知子氏、藤井ひろみ氏には、研究生生活の中で様々にお世話になりました。日々、温かく見守り、励まして頂きました。大変感謝致しております。

研究を遂行するにあたり、快適な研究環境を提供していただきました日本学術振興会ならびに GCOE プログラムに深く感謝致します。

最後に、私の研究生生活を温かく見守り、支えてくれた友人と家族に、感謝致します。